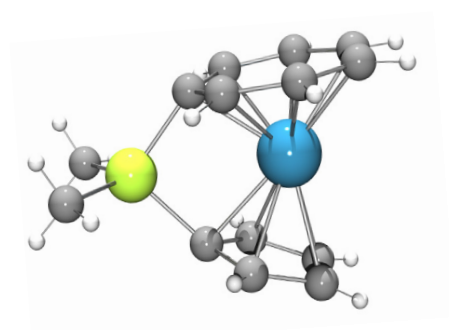


---

# Synthese und Reaktivität von verbrückten und unverbrückten Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen



Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von    Andreas Klaus Kunst  
aus    Lübeck

1. Referent:

Prof. Dr. Matthias Tamm

2. Referent:

Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont

eingereicht am:

15. Mai 2006

mündliche Prüfung (Disputation) am:

30. Juni 2006

Druckjahr

2006

---



## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Publikationen:

- M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 5530.
- M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729.
- M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, 24, 3163.
- R. J. Baker, T. Bannenberg, A. Kunst, S. Randoll, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, im Druck.

### Tagungsbeiträge:

- M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, C. J. Elsevier, *Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl Complexes* (Poster), 21<sup>st</sup> International Conference on Organometallic Chemistry, Vancouver (**2004**).
- M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, C. J. Elsevier, *Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl Complexes* (Poster), 14<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis, München (**2004**).
- M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Synthese und Reaktivität von verbrückten und unverbrückten Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen* (Vortrag), Seminar der Arbeitsgemeinschaft Koordinationschemie, Kaiserslautern (**2005**).
- A. Kunst, M. Tamm, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl Complexes* (Poster), Jahrestagung der Gesellschaft deutscher Chemiker, Düsseldorf (**2005**).
- A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, S. Randoll, M. Tamm, *Synthesis and Reactivity of Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl Complexes* (Poster), JCF Frühjahrssymposium, Konstanz (**2006**).
- M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, S. Randoll, *Synthesis and Reactivity of Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl Transition Metal Complexes* (Vortrag), 4. Ferrocentagung, Frankfurt am Main (**2006**).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis Mai 2006 am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter Anleitung von Prof. Dr. Matthias Tamm angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Matthias Tamm, der es mir ermöglichte, in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen die vorliegende Dissertation anfertigen zu dürfen. Seine stete Diskussionsbereitschaft und immerwährende Begeisterung für die Chemie haben mich in besonderem Maße motiviert und gaben damit wichtige Impulse für das Voranschreiten der Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont möchte ich mich für die Übernahme des Koreferates bedanken.

Für zahlreiche angeregte Diskussionen und die Durchführung der DFT-Rechnungen, die in diese Arbeit mit eingegangen sind, danke ich Herrn Dr. Thomas „Banny“ Bannenberg.

Die Analytikabteilungen und die Werkstätten der Technischen Universität München und der Technischen Universität Braunschweig haben großartige Arbeit geleistet. An dieser Stelle sei dem Personal recht herzlich für die kompetente Unterstützung und den zuverlässigen Service gedankt.

Den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die großartige Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft in all den Jahren. Allen voran seien an dieser Stelle Dr. Bernd Dreßel, Dejan Petrović, Sören Randoll und Stephan Beer erwähnt, die mir auch außerhalb der Universität gute Freunde geworden sind.

Ein herzliches Dankeschön geht zudem an Vera Konietzko, die mich während des Studiums und der Promotion begleitete und insbesondere in der „Münchener Zeit“ viel aufbauende Worte für mich fand.

Meinen Eltern bin ich zu großem Dank verpflichtet. Sie haben mir diese Berufsausbildung ermöglicht und mich in jeder Phase meines Bildungsweges unterstützt und gefördert.

Zu guter Letzt möchte ich Kathrin Brandt nennen, die einen bedeutenden Beitrag bei der Korrektur dieser Arbeit geleistet hat und mir darüber hinaus während der letzten Monate mit viel Liebe und Geborgenheit zur Seite stand. Dafür danke ich ihr aus vollem Herzen!



– *meiner Familie* –

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Geschichtlicher Hintergrund der Organometallchemie mit Siebenringen .....	1
1.2	Sandwichkomplexe mit Siebenring-Liganden .....	3
1.3	Bindungssituation in Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen .....	4
1.4	<i>Ansa</i> -Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe .....	6
1.5	Metallhaltige Polymere .....	9
1.6	Heterobimetallische Komplexe .....	10
<b>2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>13</b>
2.1	(Cycloheptatrienyl)(cyclopentadienyl)titan .....	13
2.2	<i>Ansa</i> -Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe der Gruppe 4 .....	15
2.3	Reaktivität von <i>ansa</i> -Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen gegenüber $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden .....	25
2.4	Reaktivität der Brückenfunktion in <i>ansa</i> -Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl- Komplexen der Gruppe 4 .....	51
2.5	<i>Ansa</i> -Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe der Gruppe 5 .....	68
2.6	Reaktivität von unverbrückten Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen ..	78
2.7	Cycloheptatrienylverbindungen mit cyclopentadienylanalogen Liganden .....	97
2.8	Heterobimetallische Komplexe mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)tronicen .....	106
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>117</b>
3.1	<i>Ansa</i> -Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe .....	117
3.2	Unverbrückte Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe .....	121
3.3	Cycloheptatrienyl-Komplexe mit cyclopentadienylanalogen Liganden .....	122
3.4	Heterobimetallische Komplexe und Katalysestudien .....	123



<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>125</b>
4.1	Allgemeines zur Arbeitstechnik .....	125
4.2	Allgemeines zur Messmethodik .....	125
4.3	Verwendete Abkürzungen.....	127
4.4	Chemikalien und Ausgangsverbindungen.....	128
4.5	Synthesevorschriften .....	129
4.6	Kristallographische Daten .....	144
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>147</b>



# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Geschichtlicher Hintergrund der Organometallchemie mit Siebenringen

Seit der Aufklärung der Sandwichstruktur von Ferrocen, Bis(cyclopentadienyl)eisen, durch *E. O. FISCHER* und *G. WILKINSON* im Jahre 1952<sup>[1]</sup> (Nobelpreis für Chemie 1972) hat sich die Organometallchemie zu einem vollständig eigenen Forschungsgebiet entwickelt. Als Brückenglied zwischen der klassischen anorganischen und organischen Chemie rückte sie in den vergangenen Jahrzehnten sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung immer mehr ins Blickfeld des Interesses. Die Entdeckung der katalytischen Aktivität von frühen Übergangsmetall-Komplexen bei der Olefinpolymerisation<sup>[2]</sup> führte zu einer enormen aufschwungartigen Entwicklung. Dies drückt sich unter anderem durch die nahezu exponentielle Zunahme der Anzahl an Publikationen mit metallorganischem Inhalt seit den 50er Jahren aus.

Die Substanzklasse der  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Komplexe ist dabei am intensivsten untersucht worden. Ungefähr 80 % aller Komplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen tragen heutzutage den Cyclopentadienyl-Liganden **1** (Cp) und stellen somit den weitaus größten Teil der metallorganischen Verbindungen dar.<sup>[3]</sup> Jedoch spiegelt sich die große Bedeutung dieses Liganden nicht nur in der Anwendung seiner Metallkomplexe in homogenkatalytischen Reaktionen<sup>[4]</sup> wider. Vielmehr spielen  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Komplexe in der Materialwissenschaft,<sup>[5]</sup> der organischen Synthese,<sup>[6]</sup> aber auch in der Medizin<sup>[7]</sup> eine ebenso bedeutende Rolle. Als Beispiel sei hier auf die Verwendung von Titanocen-Derivaten als Anti-Tumor-Wirkstoffe<sup>[8]</sup> hingewiesen. Der erfolgreiche Einsatz der Cp-Komplexe in den verschiedensten wissenschaftlichen Bereichen ist auf die uneingeschränkte Möglichkeit der Derivatisierung des Liganden zurückzuführen. Durch Austausch der Wasserstoffatome am cyclischen Ring in **1** durch andere Substituenten lässt sich der sterische Anspruch und die elektronische Situation steuern, wodurch Eigenschaften wie Löslichkeit und Stabilität der resultierenden Komplexe gezielt beeinflusst und auf die jeweilige Aufgabenstellung abgestimmt werden können.

Im Zuge des enormen Erfolges des Cp-Liganden in der Organometallchemie wurde in den darauf folgenden Jahren intensiv an der Synthese strukturell verwandter Komplexe mit aromatischen Liganden der nächst höheren  $\pi$ -Perimeter  $C_6H_6$  (Benzol, **1a**) und  $C_7H_7^+$  (Tropylium, **3a**) gearbeitet. Bereits seit ca. 50 Jahren sind Komplexe mit den carbocyclischen Liganden **2** und **3** bekannt, jedoch sind sie aufgrund der erschwerten Zugänglichkeit bei weitem weniger intensiv untersucht worden als ihre Cyclopentadienyl-Analoga. Dennoch ist

die Erforschung dieser Ligandensysteme insbesondere aufgrund der engen elektronischen und strukturellen Verwandtschaft zum Cyclopentadienyl-System und die somit resultierende potentielle Anwendbarkeit ihrer Komplexe in homogenkatalytischen Reaktionen als eine herausfordernde und viel versprechende Aufgabe anzusehen.

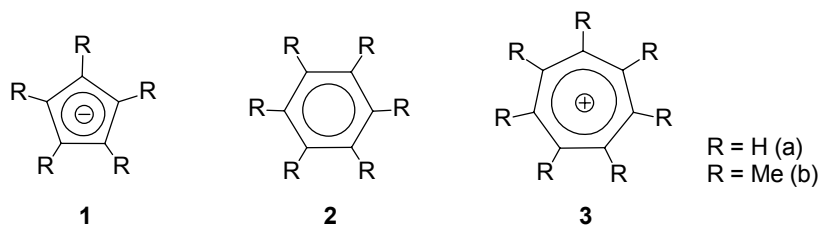


Abb. 1: 6π-Elektronen-Aromaten als Liganden in der Organometallchemie

Obwohl bereits im Jahre 1958 der erste Komplex mit dem Cycloheptatrienyl-Liganden (Cht),  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  von *DAUBEN* und *HONNEN*<sup>[9]</sup> synthetisiert werden konnte, wurde die Organometallchemie mit Siebenringen erst in den 80er und 90er Jahren maßgeblich von *GREEN ET AL.*<sup>[10]</sup> vorangetrieben. Das wichtige Konzept der Substitution der Wasserstoffatome gegen Alkylgruppen, das in der Cyclopentadienyl-Chemie seit langem etabliert ist, wurde erst kürzlich mit der erstmaligen Synthese eines Wolfram-Komplexes (**4**) mit dem permethylierten  $\text{C}_7\text{Me}_7^+$ -Liganden **3b** (Cht\*) von *TAMM ET AL.*<sup>[11]</sup> in die Cycloheptatrienyl-Chemie eingeführt. Die Molekülstruktur von **4** zeigt, dass der Ligand aufgrund seines außerordentlichen sterischen Anspruches den  $\eta^5$ -Bindungsmodus bevorzugt. Darüber hinaus konnte über die Isolierung gemischter Molybdän-Sandwichkomplexe wie **5** mit sterisch anspruchsvollen Cht-Liganden berichtet werden.<sup>[12]</sup> Das aus der Cp-Chemie stammende Konzept der Donorfunktionalisierung des carbocyclischen Rings wurde ebenfalls von *TAMM ET AL.*<sup>[13]</sup> mit der Synthese und strukturellen Aufklärung von Verbindungen des Typs **6** in der Siebenringchemie etabliert. Derivate von **6** konnten als Präkatalysatoren für C-C-Knüpfungsreaktionen wie der ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP), der Cyclopropanierung und der Alkintrimerisierung verwendet werden.

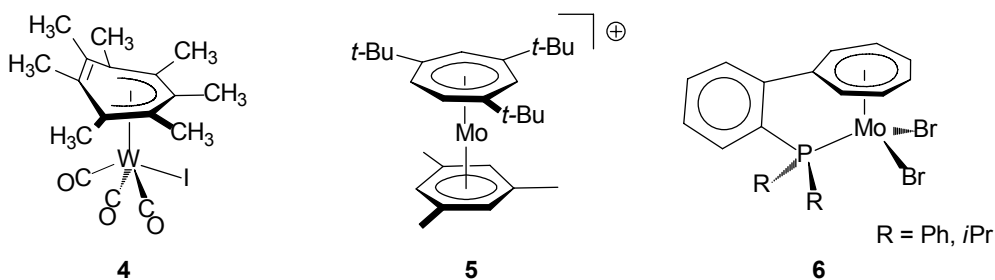


Abb. 2: Neuartige Vertreter sterisch anspruchsvoller (**4**, **5**) und donorfunktionalisierter (**6**) Cht-Komplexe

## 1.2 Sandwichkomplexe mit Siebenring-Liganden

Neben den Halbsandwich- oder auch Pianostool-Komplexen, die nur einen carbocyclischen Liganden tragen, haben die Sandwich- und Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe eine enorme Bedeutung in der Organometallchemie erlangt. Die Faszination dieser Substanzklasse mit ihrer strukturellen Ästhetik inspirierte Chemiker seit der Entdeckung des Ferrocens in den 50er Jahren. Bis heute sind von vielen Metallen der Haupt- und Nebengruppenelemente Metallocene der Struktur  $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{M}]$  bekannt. Der bedeutendste Vertreter der  $\eta$ -Arenkomplexe ist hierbei das Bis(benzol)chrom  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$  (**8**), das ebenso wie Ferrocen (**7**) wenige Jahre nach dessen Strukturaufklärung durch *E. O. FISCHER*<sup>[14]</sup> isoliert werden konnte. Die Ära der Sandwichchemie des Cycloheptatrienyl-Liganden wurde im Jahre 1959 mit der erstmaligen Synthese von  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}]$  (**9**) eingeläutet.<sup>[15]</sup> Der erste homoleptische Cht-Sandwichkomplex  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{V}]^{2+}$  (**10**) konnte jedoch erst 14 Jahre später von *MÜLLER ET AL.*<sup>[16]</sup> durch Dehydrierung von  $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)_2\text{V}]$  erhalten werden. Über die Isolierung des ersten Vertreters eines Actinoid-Bis(cycloheptatrienyl)-Sandwichkomplexes,  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{U}]^-$  (**11**), berichteten schließlich zwei Jahrzehnte später *EPHRITIKHINE ET AL.*<sup>[17]</sup> (Abbildung 3).

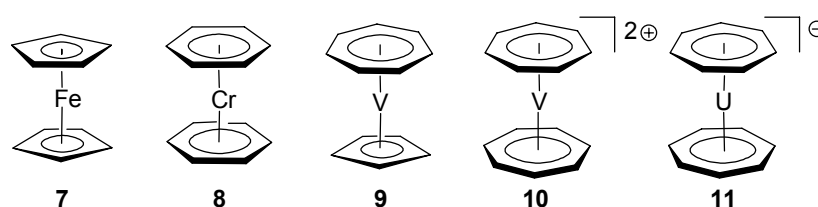


Abb. 3: Sandwichkomplexe mit  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ - und  $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ -Liganden

Der erstmaligen Synthese des gemischten 17-Valenzelektronen-Sandwichkomplexes Trovacen (**9**) (**T**ropyl**v**anadium**c**yclopentadienyl)<sup>[18]</sup> folgte nur wenige Jahre später die Isolierung der homologen Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}]$  bzw. ihrer permethylierten Cp-Derivate  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}]$  mit Gruppe 4, 5 und 6 Metallzentren der vierten, fünften und sechsten Periode.<sup>[19]</sup> Einige dieser Sandwichverbindungen konnten sogar strukturell charakterisiert werden. Die nicht eindeutige Elektronenstruktur dieser Komplexe sorgt für eine noch heute angeregt geführte Diskussion über die Natur der Siebenring-Metall-Bindung. Zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen haben sich dieser Aufklärung gewidmet.<sup>[20-23]</sup> Daran anknüpfend soll die vorliegende Arbeit einen weiteren Beitrag leisten.

### 1.3 Bindungssituation in Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen

Auch heute noch, über 40 Jahre nach der erstmaligen Synthese eines Cht-Cp-Komplexes, wird über die Natur der Siebenring-Metall-Wechselwirkung im Sinne einer Ligand-Metall-Hinbindung bzw. Metall-Ligand-Rückbindung und somit über die tatsächliche Elektronenverteilung in diesen gemischten Sandwichkomplexen diskutiert. So kann der Cht-Ligand unter Berücksichtigung der Hückelregel für Aromatizität ( $4n + 2\pi$ -Elektronen) zum einen als Tropylium-Kation,  $C_7H_7^+$ , ( $n = 1$ ;  $6\pi$ -Elektronendonator, isoelektronisch zum  $Cp^-$ ) oder zum anderen als Cycloheptatrienyl-Trianion,  $C_7H_7^{3-}$ , ( $n = 2$ ;  $10\pi$ -Elektronen-Donor, isoelektronisch zum Cyclooctatetraenyl-Dianion,  $COT^{2-}$ ) betrachtet werden. Von GROENENBOOM ET AL. durchgeführte photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)M]$  mit  $M = Cr, V, Ti$  verdeutlichten, dass die formale Oxidationsstufe des Metallzentrums in der Periode abnimmt ( $Ti > V > Cr$ ), und dass in der Titanverbindung am Siebenring eine höhere Elektronendichte (0.7 - 0.8 Elektronen) als am Fünfring (0.3 - 0.4 Elektronen) lokalisiert ist.<sup>[20]</sup> Ähnliche Ergebnisse wurden durch ab initio-<sup>[21]</sup> und DFT-Berechnungen<sup>[22]</sup> erhalten. KALTSOYANNIS ET AL.<sup>[23]</sup> konnten in einer erst kürzlich veröffentlichten theoretischen Studie ebenfalls bestätigen, dass der „ $C_7H_7^{3-}$ -Formalismus“ die sinnvollere Betrachtungsweise des Cycloheptatrienyl-Liganden in gemischten Cht-Cp-Sandwichkomplexen ist. Abbildung 4 zeigt ein qualitatives Molekülorbitaldiagramm (Punktgruppe  $C_{\infty v}$ ), in dem ausschließlich die Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und den  $p_\pi$ -Orbitalen der Liganden mit e-Symmetrie berücksichtigt werden.<sup>[24]</sup> Die d-Orbitale des Metalls spalten im pseudoaxialen Ligandenfeld der carbocyclischen Ringe in das rückbindende  $1e_2$ -Niveau ( $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ) mit  $\delta$ -Symmetrie, in das nichtbindende  $1a_1$ -Niveau ( $d_{z^2}$ ) mit  $\sigma$ -Symmetrie und in das antibindende  $3e_1$ -Niveau ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) mit  $\pi$ -Symmetrie auf. Da die  $e_1$ - und die  $e_2$ -Orbitale des Siebenrings energetisch niedriger liegen als die des Fünfrings (siehe Frost-Musulin-Diagramm in Abbildung 4), ist die  $e_2$ -Wechselwirkung der d-Orbitale des Metallzentrums mit den Ligandorbitalen hauptsächlich vom Siebenring geprägt, während die  $e_1$ -Wechselwirkung maßgeblich mit den Orbitalen des Fünfrings erfolgt. Somit ist die Zusammensetzung der  $1e_2$ -Orbitale von zentraler Bedeutung für die Natur der Cycloheptatrienyl-Metallbindung. Wenn die Orbitale einen maßgeblichen Metallbeitrag enthalten, ist die Metall-Ligand-Rückbindung schwach und somit der Siebenring-Ligand eher als Tropylium-Kation ( $C_7H_7^+$ ) zu betrachten. Bei einem deutlichen Ligandbeitrag in den  $1e_2$ -Orbitalen ist die  $\delta$ -Rückbindung vom Metall zum Cycloheptatrienyl-Liganden ausgeprägt und der Ligand eher als Cycloheptatrienyl-Trianion ( $C_7H_7^{3-}$ ,  $10\pi$ -Elektronendonator) beschreibbar.

Es wurde anhand der oben bereits genannten photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  gezeigt, dass die vier Elektronen im  $1e_2$ -Orbital (HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital) des Komplexes am Siebenring lokalisiert sind und für die kovalente Bindung zwischen Siebenring und Metallzentrum verwendet werden.<sup>[25]</sup>

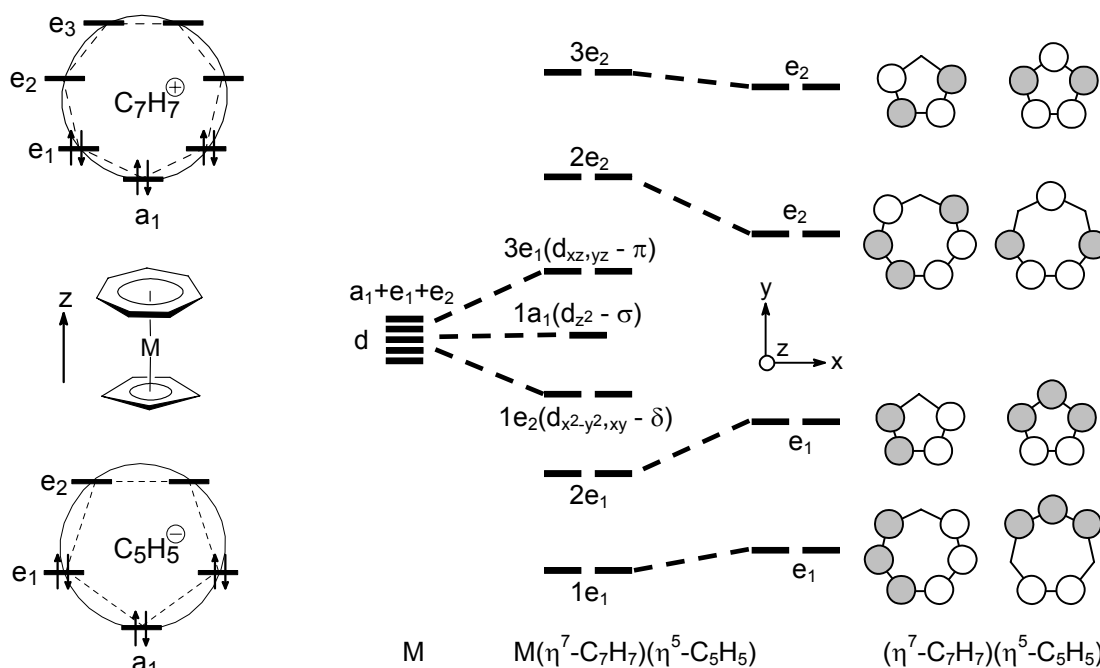


Abb. 4: Frost-Musulin-Diagramm von  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  bzw.  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  und qualitatives MO-Diagramm für ein Übergangsmetall im  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ligandenfeld (Punktgruppe  $C_{5v}$ )

Dieser experimentelle Befund weist darauf hin, dass der „ $\text{C}_7\text{H}_7^{3-}$ -Formalismus“ die exaktere Beschreibung der Ladungsverteilung in  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  ist. Im Falle der leicht zugänglichen 16-Valenzelektronen-Cht-Cp-Komplexe der Gruppe 4, in denen nach dem oben beschriebenen Formalismus ( $\text{C}_7\text{H}_7^{3-}$ ) das Metallzentrum somit in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt, sollte sich die Elektronenstruktur anhand von Reaktivitätsstudien am Lewis-sauren Metallzentrum mit  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie CO, Isocyaniden und Carbenen (Abbildung 5) als Sensoren studieren lassen. Dies soll Bestandteil der hier vorliegenden Arbeit sein.

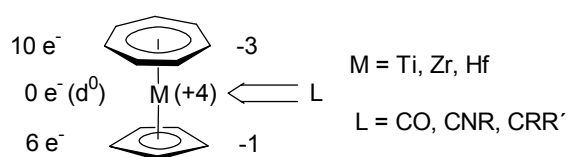


Abb. 5: Elektronenverteilung und Reaktivität in Gruppe 4 Cht-Cp-Komplexen

Der spektroskopische und strukturelle Vergleich der neu synthetisierten Verbindungen mit verwandten Vergleichssystemen soll zu einem tieferen Verständnis der Elektronenverhältnisse in Cht-Cp-Komplexen führen und damit einen bedeutenden Beitrag zur Aufklärung der Siebenring-Metall-Bindung in den genannten Systemen leisten.

#### 1.4 Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe

Die Entdeckung, dass Metallocene mit Übergangsmetallzentren der Gruppe 4 die Polymerisation von Olefinen katalysieren,<sup>[26]</sup> führte zu einer rasanten Entwicklung der Chemie dieser Verbindungsklasse.<sup>[27]</sup> Katalytische Aktivität, Molekulargewicht, Mikrostrukturen, Co-Monomeranteil bzw. die Polymerverteilung können in vielen Fällen direkt auf die Geometrie und die elektronischen Eigenschaften des Metallocen-Katalysators zurückgeführt werden. Deswegen hat sich die Forschung auf diesem Gebiet auf das Design und die Synthese von neuen Komplexen konzentriert, welche Polymere mit spezifischen physikalischen Eigenschaften generieren können. Zur Beschreibung verbrückter Metallocene wird der lateinische Ausdruck *ansa* (Henkel) verwendet. Der Einsatz starrer *ansa*-Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe der Gruppe 4 in der Olefinpolymerisation zeigte, dass die katalytische Aktivität und Selektivität im Vergleich zu den unverbrückten Derivaten deutlich gesteigert werden kann. Heute ist zudem bekannt, dass sich durch die Einführung eines Brückenatoms im Metallocen das chemische Verhalten der resultierenden Komplexe gezielt steuern lässt („*ansa*-Effekt“).<sup>[28]</sup> Neben der Verwendung der *ansa*-Metallocene in der Olefinpolymerisation wird diese Verbindungsklasse darüber hinaus in der organischen Synthese<sup>[29]</sup> und der Verknüpfung von Hydroxysilanen zu Polysilanen<sup>[30]</sup> eingesetzt.

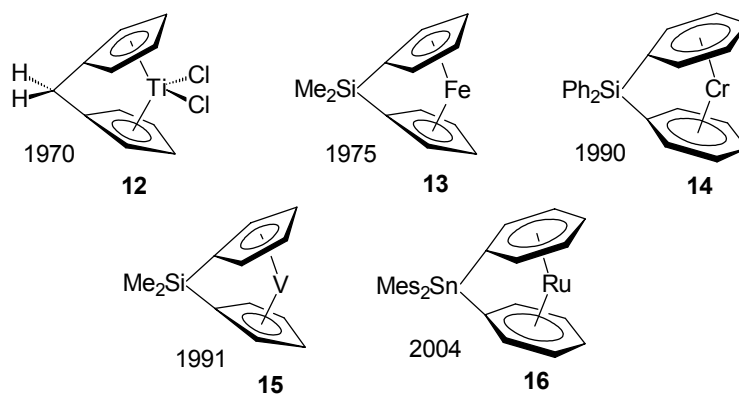


Abb. 6: *Ansa*-Metallocene mit Metallzentren der Gruppe 4, 5, 6 und 8



Das erste *ansa*-Metallocen der Gruppe 4,  $[\text{H}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$  (**12**), wurde von KATZ und ACTON<sup>[31]</sup> im Jahre 1970 synthetisiert (Abbildung 6). In den darauf folgenden Jahren folgten lediglich vereinzelte Publikationen über *ansa*-Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe von KÖPF ET AL.<sup>[32]</sup>, BRINTZINGER ET AL.<sup>[33]</sup>, PETERSON ET AL.<sup>[34]</sup> und JUTZI ET AL.<sup>[35]</sup> Es kam wieder ein größeres Interesse an dieser Verbindungsklasse auf, nachdem BRINTZINGER ET AL. 1989 die Synthese eines substituierten *ansa*-Metallocens<sup>[36]</sup> veröffentlichten. Das Konzept der Verbrückung zweier carbocyclischer Liganden ist nicht auf Metallocene der Gruppe 4 beschränkt. Gruppe 5-*ansa*-Metallocene waren jedoch bis zu diesem Zeit noch unbedeutend, da sie wenig bzw. keine katalytischen Aktivitäten in der Polymerisation aufwiesen. KLOURAS beschrieb 1991 einen *ansa*-Vanadocen-Komplex (**15**)<sup>[37]</sup>, HERRMANN ET AL.<sup>[38]</sup> und OTERO ET AL.<sup>[39]</sup> fünf Jahre später den ersten Vertreter eines *ansa*-Niobocens. Des Weiteren sind heute unter anderem verbrückte Derivate von Sandwichverbindungen wie Ferrocen<sup>[40]</sup> (**13**) und Bis(benzol)chrom<sup>[41]</sup> (**14**) sowie vom erst kürzlich beschriebenen Ruthenocen<sup>[42]</sup> (**16**) bekannt, die aufgrund ihrer großen Spannung im Molekül ideale Ausgangsmaterialien für die Synthese von metallhaltigen Polymeren sind (siehe unten). Dagegen waren verbrückte Metallocene, die einen Siebenring-Liganden tragen, bis zum Beginn der praktischen Arbeiten dieser Dissertation unbekannt, obwohl die Synthesen der gemischten Sandwichverbindungen und ihre Reaktivität gegenüber starken Basen bereits seit langem untersucht sind. Der oben bereits erwähnte Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Titan-Komplex  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  (**19**), der in Analogie zum Cht-Cp-Vanadium-Komplex (Trovacen) im Weiteren als Troticen (**T**ropylum**t**itanium**c**yclopentadienyl) bezeichnet werden soll, kann ebenso wie **7** bzw. **8** nach Wahl der Reaktionsbedingungen selektiv unter H/Metall-Austausch an einem oder an beiden carbocyclischen Ringen zu **20** bzw. **21** deprotoniert werden (Abbildung 7).<sup>[56a]</sup>

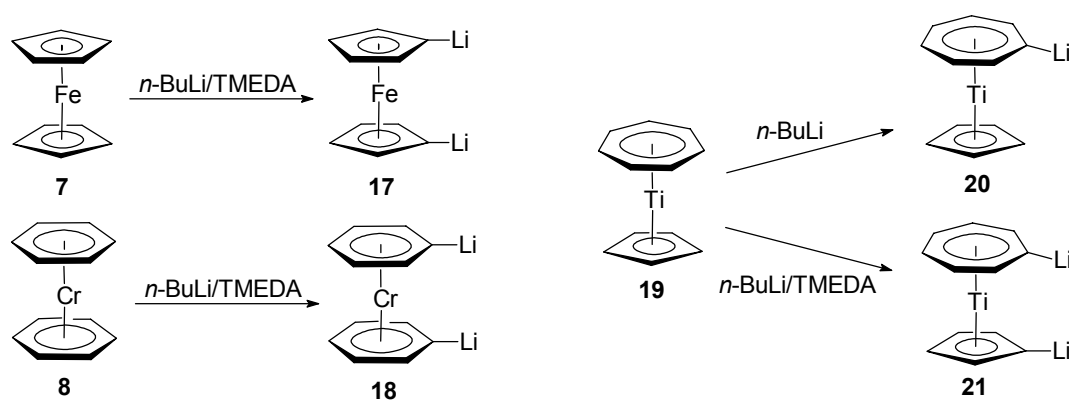


Abb. 7: Deprotonierung von Ferrocen (**7**), Bis(benzol)chrom (**8**) und Troticen  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  (**19**)

Somit ist ein wichtiges Startmaterial für die Verbrückung der carbocyclischen Ringe gut zugänglich. Von *ansa*-Ferrocenen mit einem Heteroatom in der Brücke - allgemein üblich als [1]Ferrocenophane bezeichnet - sind zahlreiche Beispiele bekannt, die zum großen Teil auch strukturell charakterisiert wurden.<sup>[43]</sup> Dabei erfolgt die Funktionalisierung bzw. Verbrückung der carbocyclischen Ringe in der Regel durch Umsetzung der 1,1'-Dilithio-Spezies **17** mit Elektrophilen unter Abspaltung von Lithiumhalogeniden. Aus der Chemie des Tropicens (**19**) sind ebenfalls einige Beispiele 1,1'-disubstituierter Derivate<sup>[44,57]</sup> bekannt (siehe unten). Über erste Hinweise der erfolgreichen Silylverbrückung von **19** berichtet ein Abstract in einem Tagungsband der American Chemical Society.<sup>[45]</sup> Die Synthese und Charakterisierung der Verbindung wurde von den Autoren jedoch bislang nicht im Detail veröffentlicht.

Abbildung 8 zeigt, wie der prinzipielle Aufbau einatomverbrückter Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe des Typs **23** durch Reaktion eines 1,1'-Dilithiometalloccen-Komplexes **22** mit Dihalogenidvorstufen unter Abspaltung von Lithiumhalogenid möglich sein sollte.

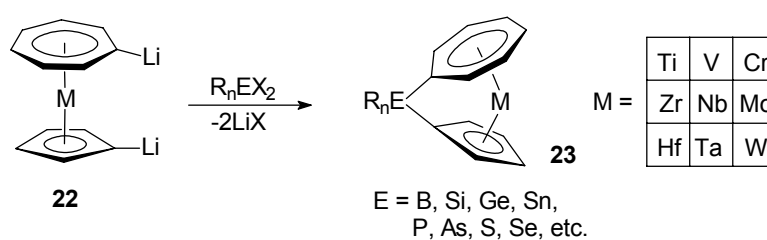
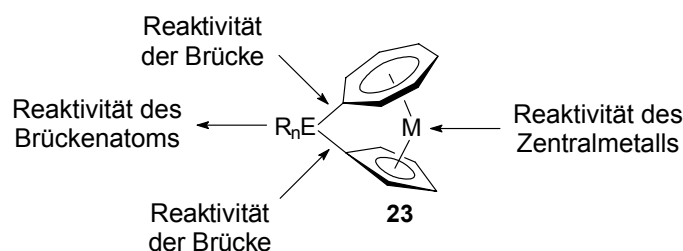


Abb. 8: Prinzipieller Zugang zu *ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen des Typs **23**

Die auf diese Weise erhältlichen [1]Metalloccenophane mit Siebenring- und Fünfring-Liganden können neben der strukturellen Charakterisierung auch für weiterführende Studien der Reaktivität am Metallzentrum oder an der Heteroatombrücke verwendet werden. Das durch die Verkippung der carbocyclischen Liganden leichter zugängliche Metallzentrum lässt möglicherweise Reaktivitäten zu, die im unverbrückten Derivat nicht beobachtet werden. So sind, abhängig vom Zentralmetall, Ein- und Zwei-Elektronen-Oxidations- und Reduktionsreaktionen sowie die Koordination von zusätzlichen Liganden denkbar. Neben dem Zentralmetall hat das Heteroatom in der Brücke ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die Reaktivität dieser Verbindungsklasse, da die Spannung im Molekül und somit auch die Reaktivität am Metallatom durch Wahl des Brückenatoms gezielt beeinflusst werden kann. Zusätzlich bietet sich an der Brückenfunktion die Möglichkeit, im Falle eines nukleophilen oder elektrophilen Heteroatoms eine inter- oder intramolekulare Reaktivität zu induzieren (Abbildung 9).

Abb. 9: Reaktive Zentren in *ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und strukturelle Charakterisierung von neuen *ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen des Typs **23**. Neben der Isolierung der Verbindungen soll durch Umsetzung mit geeigneten Substraten die Reaktivität des Zentralmetalls und der Brückenfunktion untersucht werden. Aus diesen Ergebnissen sollten sich zudem weitere Informationen über die Elektronenstruktur dieser Verbindungsklasse ableiten lassen.

### 1.5 Metallhaltige Polymere

Neben der Anwendung in katalytischen Reaktionen bekommen Organometallverbindungen immer mehr Bedeutung bei der Entwicklung neuer Materialien mit einzigartigen magnetischen, elektronischen und flüssigkristallinen Eigenschaften.<sup>[46]</sup> Seit bekannt ist, dass die physikalischen und chemischen Charakteristika eines Polymers durch Änderung der Zusammensetzung und Struktur dramatisch beeinflusst werden können, ist aufgrund der vielfältigen Variationsmöglichkeiten die Verwendung von metallorganischen Baueinheiten in makromolekularen Verbindungen attraktiv geworden. Der Einbau von Metallzentren entlang der Polymerkette ermöglicht die Synthese von Polymeren mit außergewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die industrielle Anwendung finden könnten.

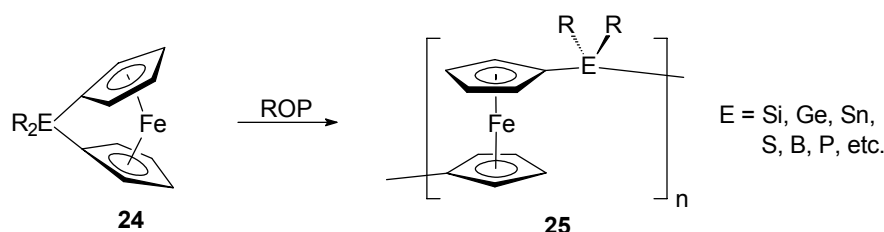


Abb. 10: Ringöffnende Polymerisation (ROP) von [1]Ferrocenophanen zu Polyferrocenyle

Ein Zugang zu metallhaltigen Polymeren bietet die ringöffnende Polymerisation (ROP) von *ansa*-Metalloenen bzw. Metalloenophanen. Die am weitaus intensivsten untersuchten Systeme sind die ausgehend von den Ferrocenophanen **24** erhältlichen Polyferrocenyle **25**, die

maßgeblich von *MANNERS ET AL.*<sup>[47]</sup> studiert wurden. In diesen Systemen wird die starke Spannung im Molekül als Triebkraft der Polymerisation genutzt. Neben der thermisch induzierten Polymerisation<sup>[48]</sup> lassen sich Metallocenophane auch anionisch<sup>[49]</sup> bzw. übergangsmetallkatalysiert<sup>[50]</sup> polymerisieren, was den Zugang zu makromolekularen Strukturen wie Ringen oder Ketten mit definierten Endgruppen ermöglicht. Um gezielte Eigenschaften zu induzieren ist insbesondere bei unsymmetrischen *ansa*-Metallocenophanen der Aufbau von regelmäßigen Polymeren erwünscht. Verbrückte Cht-Cp-Komplexe (**23**) sollten aufgrund ihrer großen Spannung im Molekül ebenfalls derartige Reaktivitäten zeigen und sich somit prinzipiell zum Aufbau von neuen metallorganischen Polymeren verwenden lassen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien zur ringöffnenden Polymerisation von *ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen werden ausführlich im Ergebnisteil dieser Dissertation beschrieben.

## 1.6 Heterobimetallische Komplexe

Phosphan-Liganden sind gegenwärtig aus der homogenen Katalyse nicht mehr wegzudenken. Insbesondere chelatisierende, chirale Bisphospane spielen bei der asymmetrischen Synthese von organischen Molekülen eine besondere Rolle.<sup>[4]</sup> Von den Phosphanen, die an eine starre Sandwicheinheit gebunden sind, ist das erstmalig von *BISHOP ET AL.*<sup>[51]</sup> beschriebene 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf)<sup>[52]</sup> (**26**) am weitaus intensivsten untersucht worden. Heute sind zahlreiche Beispiele bekannt, in denen **26** bzw. seine chiralen Analoga in katalytischen Reaktionen für die Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen eingesetzt werden. Seine Derivate haben zum großen Teil bei der Entwicklung von neuen Katalysatorsystemen für industrielle Produktionen beigetragen. Als Beispiel sei hier die Großproduktion eines Herbizides zu nennen, das mit Hilfe eines P,P-bidentaten Ferrocenyl-Liganden im 10000 t Maßstab produziert werden konnte.<sup>[53]</sup> Der Vorteil des Ferrocengerüsts ist die Starrheit, die notwendig ist, um eine möglichst unflexible und somit dirigierende chirale Umgebung zu ermöglichen. Darüber hinaus lässt sich das Sandwichgerüst ausgehend von den lithiierten Spezies durch elektrophile Substitution an den Cyclopentadienyl-Ringen in großem Umfang derivatisieren. Das ermöglicht den einfachen synthetischen Zugang zu Liganden, in denen der sterische Anspruch und die Donoreigenschaften des Heteroatoms gezielt auf die jeweilige Aufgabenstellung abgestimmt werden können. Durch zweifache Substitution an einem Cyclopentadienyl-Ring kann zusätzliche planare Chiralität in das Molekül eingebracht werden.

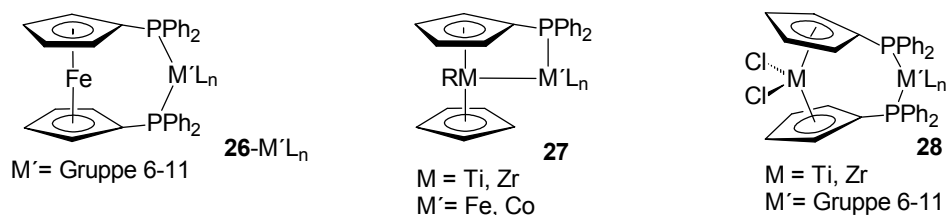


Abb. 11: Heterobimetallische Komplexe mit Gruppe 8 und Gruppe 4 Metallocen-Fragmenten

Neben dem dppf-Liganden (**26**) und seinen chiralen Derivaten ist darüber hinaus der Einsatz von weiteren 1,1'-substituierten Metallocenen in homogenkatalytischen Reaktionen beschrieben worden. So sind Metallkomplexe später Übergangsmetalle mit Monophosphan- und chelatisierenden Bisphosphan-Liganden mit Gruppe 4 Metallocen-Gerüsten bekannt (**27** und **28**)<sup>[54]</sup> (Abbildung 11) und kürzlich in Grignard-Kupplungen bzw. in der Hydroformylierung eingesetzt worden.<sup>[55]</sup> In diesen heterobimetallischen Komplexen besteht durch die Wechselwirkung zweier Metallzentren mit dem Substrat im Katalysezyklus die Möglichkeit, den Katalysator oder Übergangsstufen im katalytischen Prozess zu stabilisieren bzw. Substrate vorzukoordinieren und somit für die eigentliche Transformation zu aktivieren.

Im Gegensatz zu den Gruppe 4 Bis(cyclopentadienyl)-Komplexen sind bislang wenige Beispiele heterobimetallischer Komplexe mit der Sandwicheinheit  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  beschrieben worden, obwohl auch hier die mono-<sup>[56]</sup> bzw. disubstituierten<sup>[57]</sup> Derivate **29** und **31** durch elektrophile Substitution der entsprechenden lithiierten Spezies **20** und **21** mit Dialkylchlorphosphinen leicht erhältlich sind (Abbildung 12). So führte die Umsetzung von **29** mit Metallcarbonylen zu heterobimetallischen Komplexen des Typs **30**, in denen **29** als monodentater Ligand fungiert. Vom Chelatligand **31** ( $\text{R} = \text{Ph}$ : dppti<sup>[58]</sup>) sind ebenfalls einige Beispiele bekannt, die sich jedoch bislang auf Carbonylkomplexe mit Metallzentren der Gruppe 6 - 10<sup>[57]</sup> beschränken.

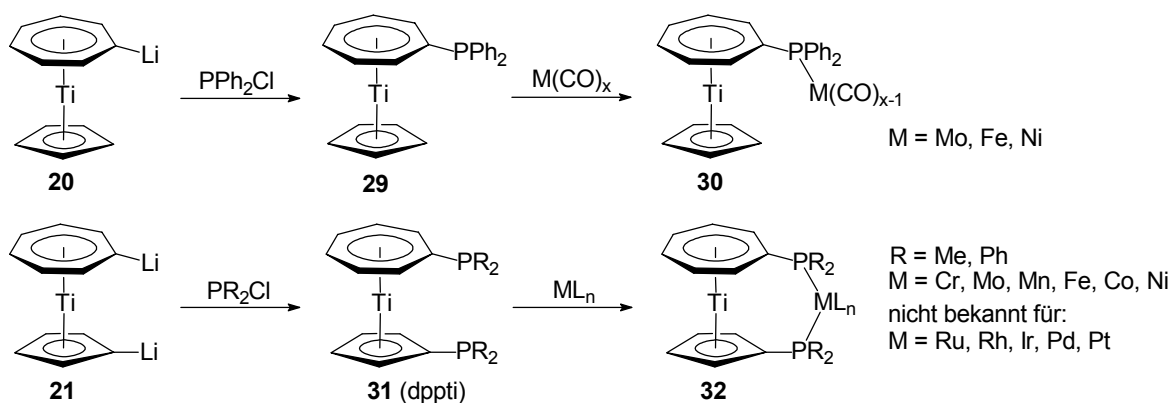


Abb. 12: Heterobimetallische Komplexe mit mono- und bidentaten Cht-Cp-Phosphan-Liganden

Unter anderem konnte ein homoleptischer Komplex des Typs [(**31**)<sub>2</sub>Ni(0)] isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden.<sup>[57a]</sup> Der Einsatz des Liganden in homogenkatalytischen Reaktionen ist jedoch bislang noch nicht beschrieben worden, obwohl die für C-C-Knüpfungs-, Hydroformylierungs- bzw. Hydrierungs-Reaktionen interessanten Ruthenium-, Palladium-, Platin- bzw. Rhodium-Komplexe leicht zugänglich sein sollten. Diese neuartigen heterobimetallischen Komplexe bieten somit prinzipiell die Möglichkeit, Substrate durch Wechselwirkung ihrer Sauerstofffunktion mit dem Lewis-sauren Titanzentrum in räumliche Nähe zum eigentlichen Reaktionszentrum, dem Lewis-basischen Metallzentrum des späten Übergangsmetalls, zu bringen und so für die Funktionalisierung zu aktivieren. Als Beispiel sei hier auf die Arbeiten von *CHOUKROUN ET AL.*<sup>[59]</sup> verwiesen, die über einen heterobimetallischen Zirkonium-Rhodium-Komplex berichteten, der sich durch eine erhöhte Aktivität bei der Hydroformylierung auszeichnet. Diese Aktivitätssteigerung wurde auf die Lewis-saure Aktivierung von Kohlenmonoxid durch das Zirkoniumatom zurückgeführt. Neben der Aktivierung der Substrate durch ein Lewis-saures frühes Übergangsmetall ist die im Vergleich zum 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen größere Sandwicheinheit in **31** und der damit sich ändernde „Bisswinkel“ des Liganden ein weiterer Faktor, der Einfluss auf die Katalysatoraktivität und die Produktselektivität der Katalyse haben sollte. Zudem bestehen ähnlich wie beim Ferrocen durch die kontrollierbare Mono- bzw. Dilithiierung am Fünf- bzw. Siebenring vielfältige Derivatisierungsmöglichkeiten.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von neuen Komplexen des Typs **32** mit späten Übergangsmetallzentren der Gruppe 9 (M = Rh) und 10 (M = Pd, Pt). Darüber hinaus sollen erste Testreaktionen Aufschlüsse über die Einsetzbarkeit der synthetisierten Komplexe in der homogenen Katalyse geben und die erhaltenen Ergebnisse im direkten Vergleich zum 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen diskutiert werden.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 (Cycloheptatrienyl)(cyclopentadienyl)titan

Im einleitenden Teil der Dissertation wurden die Ziele der vorliegenden Doktorarbeit näher erläutert, die unter anderem die Untersuchung der Elektronenstruktur von Sandwichverbindungen des Typs  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}]$  anhand von Reaktivitätsstudien am Zentralmetall vorsehen. Die Koordination von Zweielektronen-Liganden wie Kohlenmonoxid, Isocyaniden, Carbenen oder Phosphanen sollten für die 16-Valenzelektronen-Komplexe der 4. Gruppe möglich sein, die unter Berücksichtigung der 18-Valenzelektronen-Regel für Übergangsmetallkomplexe stabile Addukte des Typs  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M-L}]$  bilden sollten. Als Ausgangsverbindung wurde der leicht zugängliche 16-Valenzelektronen-Komplex **19** (Tropylumtitancyclopentadienyl; Troticen) verwendet. Diese Sandwich-Verbindung kann unter reduktiven Bedingungen durch Reaktion von (Cyclopentadienyl)titantrichlorid mit Cycloheptatrien ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Die erstmalige Synthese der Verbindung gelang durch Reduktion mit Isopropylmagnesiumchlorid.<sup>[60]</sup> Einige Jahre später wurde die Ausbeute der Reaktion durch Einsatz von Magnesium und katalytischen Mengen Eisen(III)-chlorid als Aktivator weiter optimiert.<sup>[61]</sup> Troticen (**19**) ist eine himmelblaue, sublimierbare Verbindung, die nicht in unpolaren, aber sehr gut in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Dichlormethan löslich ist. Der Komplex kann kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden, zersetzt sich jedoch nach längerer Zeit bei Anwesenheit von Luftsauerstoff zu Titanoxid.

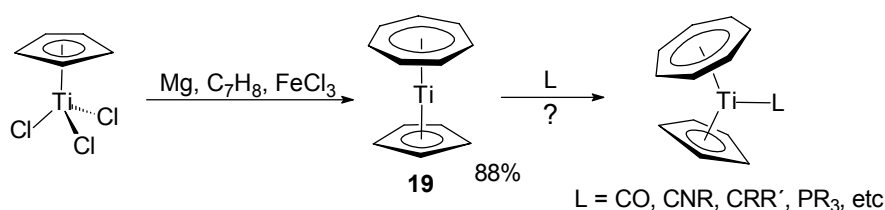


Abb. 13: Synthese von Troticen und geplante Folgereaktion zu Addukten des Typs **19-L**

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** in  $d^6$ -Benzol zeigt erwartungsgemäß eine Singulett-Resonanz der Siebenringprotonen bei 5.42 ppm und eine Singulett-Resonanz bei 4.90 ppm, die den Fünfringprotonen zugeordnet werden kann. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz der Kohlenstoffatome des Fünfrings wird bei 94.9 ppm gefunden. Im Gegensatz zum Trend im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird für die Kohlenstoffatome des Fünfrings die Resonanz im höheren Feld (84.3 ppm) detektiert.<sup>[62]</sup> Somit kann auf Basis der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Schluß

gezogen werden, dass der Siebenring im Vergleich zum Fünfring eine höhere negative Ladung trägt und das Metallzentrum in einer hohen Oxidationsstufen vorliegen sollte (siehe einleitender Teil). Neben der NMR-spektroskopischen Aufklärung konnte von **19** eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen vorgenommen werden,<sup>[63]</sup> die später in Studien zur Elektronendichteverteilung in diesem Komplex nochmals genauer verfeinert wurde.<sup>[64]</sup> Abbildung 14 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19**.

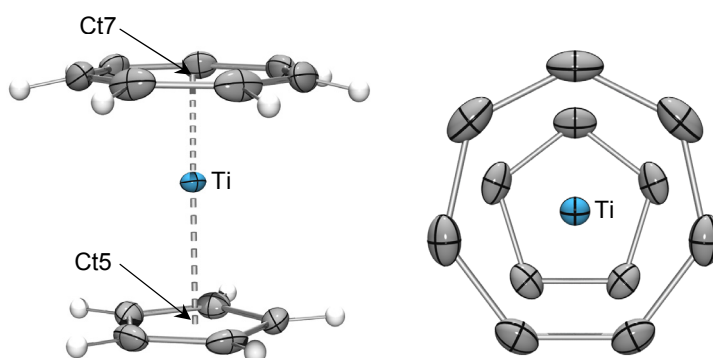


Abb. 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Troticen (**19**)

Die durchschnittlichen Bindungslängen zwischen dem Titanatom und den Kohlenstoffatomen des Siebenring-Liganden sind mit 2.212 Å kürzer als zum Fünfring (2.333 Å). Für eine optimale Orbitalüberlappung ist der Siebenringligand im Vergleich zum Fünfringligand dem Metallzentrum räumlich näher, was sich zudem im kürzeren Titan-Ringcentroid-Abstand ausdrückt (Ti-Ct7: 1.487 Å und Ti-Ct5: 1.982 Å). Außerdem können die kürzeren Bindungslängen auf den stark kovalenten Charakter der Siebenring-Metall-Bindung zurückgeführt werden. Der Ct7-Ti-Ct5-Winkel in **19** ist mit 178.3° nahezu linear und verdeutlicht somit die aus der Molekülstruktur ersichtliche coplanare Anordnung der Liganden. Im Allgemeinen bekannt für Siebenring-Komplexe ist das Abknicken der Wasserstoffatome am Siebenring aus der Ringebene heraus in Richtung Metallatom, das aus der Verkippung der  $\pi$ -Orbitale des Liganden zwecks effektiverer Überlappung mit den d-Orbitalen des Metalls resultiert.<sup>[10]</sup> Der Abstand der Ringebenen ist mit 3.48 Å höher als in den strukturell verwandten Sandwichkomplexen  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}]$  (3.38 Å)<sup>[65]</sup>,  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}]$  (3.26 Å)<sup>[64]</sup> und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$  (3.32 Å)<sup>[66]</sup>.

Wie oben bereits beschrieben wurde, sollte überprüft werden, ob **19** Reaktivität gegenüber neutralen  $2e^-$ -Liganden unter Ausbildung stabiler 18-Valenzelektronen-Addukte des Typs **19-L** zeigt. In früheren Arbeiten konnte bereits über Hochdruckexperimente berichtet werden, die verdeutlichen, dass **19** bis zu einem CO-Druck von 140 bar keine Carbonylierungsreaktion eingeht.<sup>[10]</sup> Die von uns durchgeführten Untersuchungen zur Koordination von stärkeren  $\sigma$ -Donor-Liganden wie *tert*-Butylisocyanid ( $\text{CN}t\text{Bu}$ ), 1,3,4,5-



Tetramethylimidazolin-2-yliden bzw. Trimethylphosphin ( $\text{PMe}_3$ ) blieben jedoch ebenfalls ohne Ergebnis. Die carbocyclischen Liganden schirmen das Metallzentrum in **19** offensichtlich gut ab, so dass eine Koordination von zusätzlichen Liganden bislang nicht realisiert werden konnte. Die Reaktivität dieser Verbindungsklasse sollte sich jedoch erheblich steigern lassen, wenn die Liganden durch eine Brückenfunktion aus der coplanaren Anordnung heraus verkippt werden. Dadurch wird der Reaktionsraum am Metallzentrum aufgeweitet und somit zugänglich für eine Ligandenkoordination. Die Synthesen und Charakterisierungen der resultierenden *ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe werden im folgenden Abschnitt der Dissertation beschrieben.

## 2.2 *Ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe der Gruppe 4

### 2.2.1 *Synthese und Charakterisierung*

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass das unverbrückte Derivat **19** keine Reaktion mit neutralen  $2e^-$ -Liganden eingeht. Die Verbrückung der carbocyclischen Liganden jedoch führt zur Aufweitung des Reaktionsraumes am Zentralmetall, das nunmehr für derartige Reaktivitäten zugänglich sein sollte. Ein wichtiges Startmaterial zur Verbrückung der carbocyclischen Ringe in **19** ist das bereits im einleitenden Teil der Dissertation vorgestellte dilithiierte Derivate **21**. In früheren Untersuchungen zur Synthese von mono- und disubstituierten Derivaten von **19** konnte anhand von Deprotonierungsexperimenten mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) bei 0 °C und anschließendes Abfangen des intermediär entstandenen Lithioderivates mit Methyljodid nachgewiesen werden, dass die Reaktion von **19** mit einem Äquivalent Base ausschließlich zum monometallierten Derivat **20** führt (siehe Abbildung 12 im einleitenden Teil). Der H/Metall-Austausch wurde dabei ausschließlich am Siebenring beobachtet.<sup>[56a]</sup> Bei einem Überschuss Base (2.4 Äq.) und dem Einsatz von drei Äquivalenten *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), das insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln zur Aktivierung von *n*-Butyllithium verwendet wird, ist jedoch der synthetische Zugang zu 1,1'-Dilithiotrocten (**21**) möglich. Nach der Reaktion in Hexan kann **21** durch Filtration in Form eines braunen, extrem pyrophoren Feststoffes mit 61 % Ausbeute isoliert werden.<sup>[57a]</sup> Die NMR-Spektren und die bei den damaligen Untersuchungen durchgeführte Elementaranalyse von **21** verdeutlichen den Einschluss von zwei Molekülen TMEDA (Abbildung 14). Diese Form der Stabilisierung durch das chelatisierende Amin kann ebenfalls beim 1,1'-Dilithioferrocen beobachtet werden.<sup>[67]</sup> Die Werte der Elementaranalyse

von **21** stimmten jedoch nicht genau mit den erwarteten Werten überein, so dass neben der Dimetallierung die Ausbildung von polymeren Lithiospezies postuliert wurde.

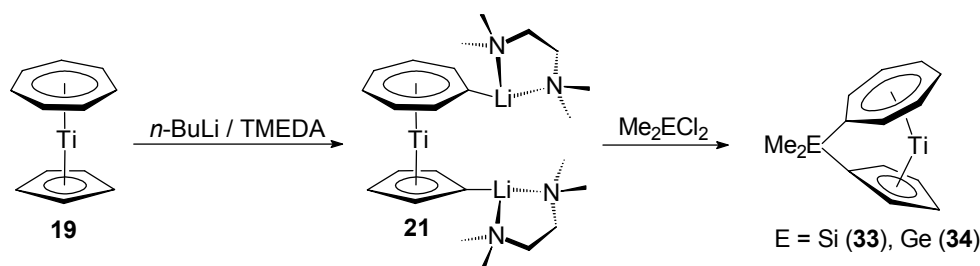


Abb. 15: Synthese von [1]Silatroticenophan (**33**) und [1]Germatroticenophan (**34**)

Wie bereits erläutert, ist 1,1'-Dilithiotroticen (**21**) Ausgangspunkt zur Synthese von verbrückten Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen. Dem Protokoll zur Darstellung von [1]Ferrocenophanen folgend, wurde eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte *in situ* hergestellte Hexansuspension von **21** mit einer ebenfalls auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Hexanlösung von Dimethyldichlorsilan ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) bzw. Dimethyldichlorgerman ( $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$ ) versetzt. Nach Filtration der Suspension und Einengen der blaugrünen Hexan-Lösung konnte [1]Silatroticenophan (**33**) bzw. [1]Germatroticenophan (**34**) mit Ausbeuten von 15 - 20 % in Form von blaugrünen, sehr luftempfindlichen Feststoffen isoliert werden. Beide Derivate sind in unpolaren Lösungsmittel bedingt und in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich und können in fester Form und in einer anaeroben Atmosphäre unbegrenzt gelagert werden. Die Lösungen zersetzen sich jedoch bei geringsten Spuren von Luftsauerstoff unter Ausbildung von weißem Titanoxid.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **33** und **34** bestätigt die erwartete Ausbildung  $C_s$ -symmetrischer Komplexe. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **33** in  $d^6$ -Benzol zeigt eine breites Multiplett bei 4.87 ppm, das den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Fünfrings zugeordnet werden kann. Im Gegensatz dazu wird bei **34** eine geringfügige Separation dieser Resonanz beobachtet (Abbildung 16). Die Resonanzen des Siebenrings sind dagegen in **33** und **34** in tieffeldverschobene Multipletts (5.96 - 5.84 ppm) und in hochfeldverschobene Dubletts (4.75 ppm bzw. 4.76 ppm) aufgespalten, die eindeutig den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen bzw. den sich in  $\alpha$ -Position zur verbrückenden  $\text{Me}_2\text{E}$ -Einheit stehenden Protonen des Siebenrings zugeordnet werden können.

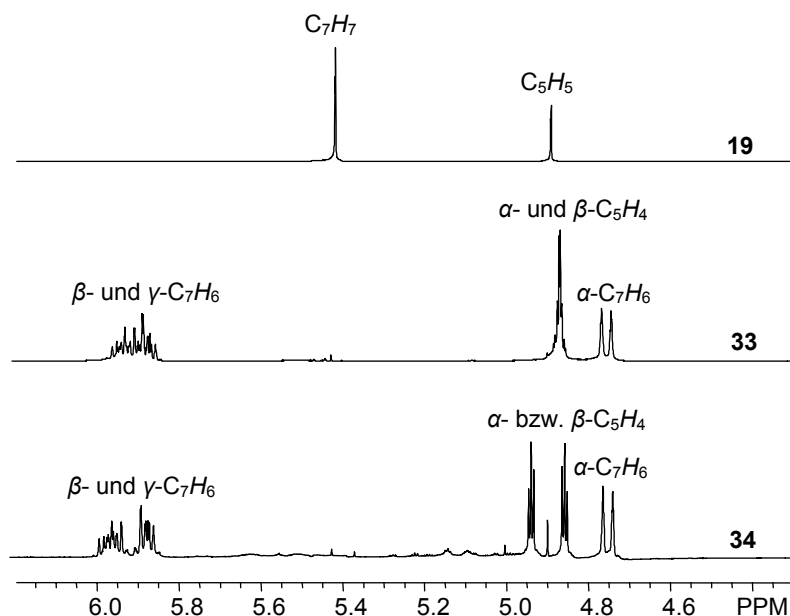


Abb. 16: Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **19**, **33** und **34** in  $d^6$ -Benzol

Erwartungsgemäß werden in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **33** und **34** sieben Kohlenstoffresonanzen beobachtet. Im Bereich zwischen 101.2 - 87.6 ppm (**33**) bzw. 100.7 - 88.6 ppm (**34**) treten die fünf Signale der CH-Einheiten des Fünf- und des Siebenrings in Resonanz. Bekannt bei stark gespannten Sandwichverbindungen, wie in [1]Ferrocenophanen,<sup>[68]</sup> ist die ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Resonanzen der *ipso*-Kohlenstoffatome, die direkt mit der verbrückenden Einheit verbunden sind. Mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie ( $H,H$ -Cosy,  $H,C$ -HSQC und  $H,C$ -HMBC) konnte in **33** das Signal bei 83.6 ppm eindeutig dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Fünfrings und das Signal bei 61.6 ppm dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Siebenrings zugeordnet werden, was auf eine starke strukturelle Verzerrung insbesondere an der Siebenring-Seite deutet. In **34** sind diese Resonanzen mit 81.6 und 58.8 ppm demgegenüber geringfügig hochfeldverschoben. Diese Beobachtung kann ebenfalls beim Vergleich der *ipso*-Kohlenstoffresonanzen von **13a** und **13b** (siehe unten) gemacht werden, die bei der siliciumverbrückten Spezies bei 33.5 und bei der germaniumverbrückten Spezies bei 31.0 ppm beobachtet wird.<sup>[69,70]</sup> Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **33** tritt das Siliciumatom der verbrückenden  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Einheit bei -4.79 ppm in Resonanz. Im Vergleich dazu wird im [1]Silaferrocenophan (**13a**) die Resonanz bei -4.60 ppm gefunden.<sup>[69]</sup>

Durch Kühlen gesättigter Lösungen von **33** in THF bzw. **34** in Hexan/THF konnten Einkristalle der Verbindungen isoliert und mit Röntgenbeugungsmethoden vermessen werden. Abbildung 17 zeigt die ORTEP-Darstellungen der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **33** und **34**.

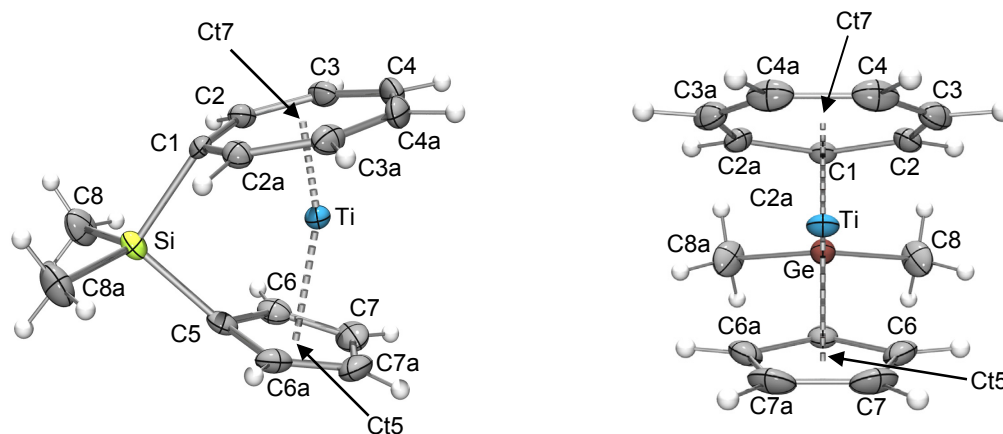
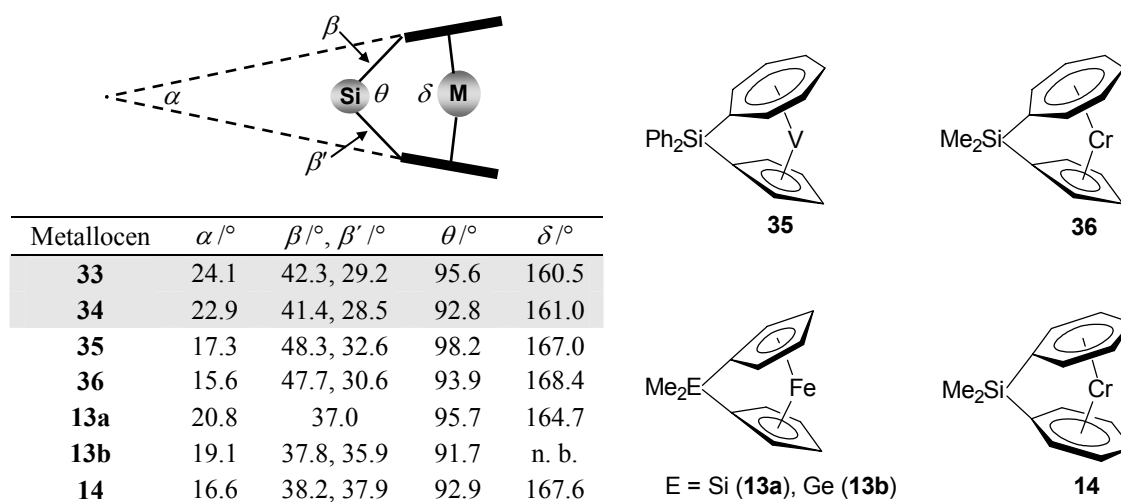


Abb. 17: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **33** (links) und **34** (rechts); Ausgewählte Bindungslängen (Å) **33** [**34**]: Ti-C1 2.170(3) [2.1764(16)], Ti-C2 2.195(2) [2.1945(14)], Ti-C3 2.229(2) [2.2273(15)], Ti-C4 2.256(2) [2.2529(15)], Ti-C5 2.294(3) [2.310(2)], Ti-C6 2.316(2) [2.3136(16)], Ti-C7 2.353(3) [2.3492(17)], C1-C2 1.436(3) [1.4331(16)], C2-C3 1.425(3) [1.428(2)], C3-C4 1.409(3) [1.417(2)], C4-C4a 1.413(3) [1.414(3)], C5-C6 1.435(3) [1.430(2)], C6-C7 1.411(3) [1.413(2)], C7-C7a 1.410(5) [1.411(3)], E-C1 1.890(3) [1.9667(18)], E-Ti 3.0083(10) [3.0903(4)], E-C5 1.894(4) [1.969(2)], E-C8 1.857(3) [1.9360(18)], Ti-Ct7 1.496 [1.492], Ti-Ct5 1.988 [1.990]. Die Symmetrieoperation zu den äquivalenten Atompositionen a ist x, 1/2-y, z.

Die Metall-Kohlenstoff-Bindungen zum Siebenring sind in Analogie zum unverbrückten Derivat **19** in **33** und **34** mit 2.170(3) - 2.256(2) Å bzw. 2.1764(2) - 2.2529(2) Å deutlich kürzer als zum Fünfring [2.294(3) - 2.353(3) Å bzw. 2.310(2) - 2.3492(17) Å]. Der Metall-Ringmittelpunkt-Abstand zum Siebenring ist in **33** mit 1.496 Å und in **34** mit 1.492 Å ebenfalls kürzer als zum Fünfring (Ti-Ct5 1.988 Å bzw. 1.990 Å), der auch wie in **19** eine starke Wechselwirkung zwischen Siebenringliganden und Metallzentrum verdeutlicht. Trotz der großen Spannung in den Molekülen sind die carbocyclischen Ringe nahezu planar und gehen in beiden Verbindungen somit einen vollkommenen  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^7$ -Bindungsmodus ein. Abbildung 18 beschreibt schematisch die für gespannte *ansa*-Metallocene charakteristischen Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  und  $\delta$ . Der strukturelle Vergleich von **33** und **34** mit verwandten silyl- bzw. germylverbrückten *ansa*-Metallocenen, wie den [1]Ferrocenophanen **13a**<sup>[69]</sup> und **13b**<sup>[70]</sup> und dem [1]Chromarenophan **14**<sup>[71]</sup> bzw. mit den erst kürzlich veröffentlichten *ansa*-Cht-Cp-Komplexen [1]Silatrovacenophan **35**<sup>[72]</sup> und [1]Silatrochrocenophan **36**<sup>[73]</sup>, verdeutlicht, dass **33** und **34** unter diesen Vertretern die am stärksten gespannten Moleküle sind.

Abb. 18: Struktureller Vergleich von silyl- und germlylverbrückten *ansa*-Metallocenen mit **33** und **34**

Der Abstand der Ringebenen ist im unverbrückten Titan-Derivat **19** mit 3.48 Å deutlich größer als in den Homologen  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}]$  und  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$  (siehe oben). So nimmt der Winkel  $\alpha$ , der die Verkipfung der carbocyclischen Ringe aus der coplanaren Anordnung heraus beschreibt, mit 24.1° (**33**) bzw. 22.9° (**34**) erwartungsgemäß die größten Werte, und der Winkel  $\delta$ , der durch das Metallzentrum und die Ringmittelpunkte definiert wird, mit 160.5° (**33**) bzw. 161.0° (**34**) die geringsten Werte der in Abbildung 18 dargestellten *ansa*-Metallocene an. In allen Komplexen führt die Verknüpfung der carbocyclischen Ringe zu einer deutlich aus der Ringebene verzerrten *ipso*-Kohlenstoffatom-Heteroatom-Bindung. In beiden Komplexen ist der Winkel  $\beta$  zwischen der Siebenringebene und der C1-Si-Bindung mit 42.3° (**33**) bzw. 41.4° (**34**) größer als der entsprechende Winkel  $\beta'$  zwischen Fünfringebene und der C5-Si-Bindung (29.2° bzw. 28.5°), der somit verdeutlicht, dass die größte Spannung in den Molekülen hier lokalisiert ist. Der Winkel  $\theta$  ist durch die Verbrückung der Liganden in allen oben abgebildeten Verbindungen wesentlich kleiner, als es für ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Heteroatom erwartet wird.

Neben der Darstellung von **33** und **34** wurde im Rahmen der Arbeit die Möglichkeit der Synthese stannylverbrückter Cht-Cp-Komplexe untersucht. Die Reaktion von 1,1'-Dilithiotroticen (**21**) mit Dimethyldichlorzinn bei tiefen Temperaturen führte jedoch nicht zur Ausbildung eines [1]Stannatroticenophans. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der isolierten grünen Verbindung zeigt lediglich nicht aufgelöste und stark verbreiterte Resonanzen im Bereich zwischen 5.0 und 6.0 ppm ( $\text{C}_7\text{H}_6$  und  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) bzw. 0.20 und 0.90 ppm ( $\text{SnMe}_2$ ), die auf die Ausbildung von unregelmäßigen polymeren Strukturen des Typs **39** hinweisen könnten. Ähnliche Beobachtungen wurden beim Versuch der Synthese von dimethylstannylverbrückten Ferrocenophanen gemacht.<sup>[74]</sup> Auch hier wurde die Ausbildung

von Polymeren beobachtet und das entsprechende stannylverbrückte Derivat konnte nicht isoliert werden. Dagegen gelang die Verhenkelung, wenn sterisch anspruchsvolle Dichlordialkylzinn-Verbindungen ( $R_2SnCl_2$  mit  $R = tBu$  bzw. Mesityl) verwendet wurden.<sup>[75]</sup> Dennoch zersetzten sich auch diese Verbindungen bei Raumtemperatur unter Ausbildung von Metallopolymere.<sup>[76]</sup> Die analoge Reaktion von **21** mit  $tBu_2SnCl_2$  bei tiefen Temperaturen und anschließende Kristallisation bei  $-78\text{ °C}$  führte zur Ausbildung eines grünlichen Feststoffes mit Ausbeuten unter 5 %, der lediglich per  $^1H$ -NMR charakterisiert werden konnte. Tatsächlich wurde hierbei das für [1]Troticenophane charakteristische Aufspaltungsmuster der Siebenring- und Fünfringprotonenresonanzen gefunden.

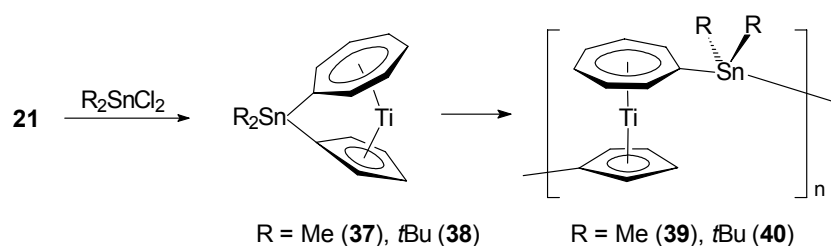


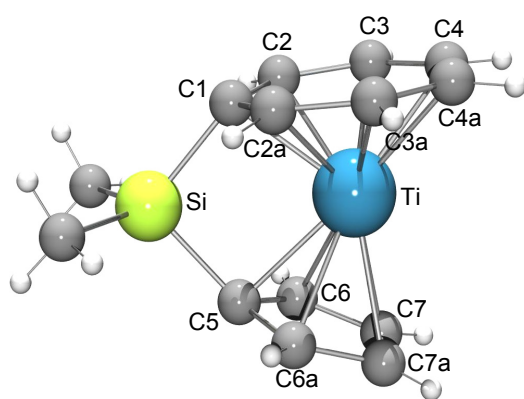
Abb. 19: Synthese und Polymerisation der [1]Stannatroticenophane **37** und **38**

Neben den Multipletts der Protonensignale von **38** bei 5.84 ( $\beta$ - und  $\gamma$ - $C_7H_6$ ), 5.34 ( $\alpha$ - $C_7H_6$ ), 5.20 und 5.12 ( $\alpha$ - und  $\beta$ - $C_5H_4$ ) bzw. bei 1.45 ppm ( $Sn/tBu_2$ ) können drei weitere stark verbreiterte Singulettresonanzen im Integralverhältnis von 6:4:18 bei 5.43, 4.91 und 1.49 ppm beobachtet werden, die mit fortschreitender Zeit an Intensität zunehmen. Dagegen wird für die Signalsätze von **38** eine Abnahme der Intensität beobachtet, die die Polymerisation zu  $(38)_n$  vermuten lässt. Somit konnte eine vollständige Charakterisierung aufgrund der Instabilität von **38** und der mit geringen Ausbeuten und starken Verunreinigungen ablaufenden Reaktion im Rahmen der Arbeit nicht vorgenommen werden.

In diesem Abschnitt konnte die Synthese von neuen *ansa*-Cht-Cp-Komplexen vorgestellt werden. Die Umsetzung von **21** mit Dimethyldichlorsilan bzw. Dimethyldichlorgerman führte mit moderaten Ausbeuten zu [1]Sila- bzw. [1]Gerमतroticenophan **33** und **34**, die beide strukturell charakterisiert wurden. Im Gegensatz dazu kann bei der Reaktion von **21** mit Dimethyldichlorzinn nicht die Ausbildung von stabilen stannylverbrückten Spezies beobachtet werden. Die Umsetzung von sterisch anspruchsvollen Zinn-Vorstufen ( $tBu_2SnCl_2$ ) mit **21** lässt anhand von  $^1H$ -NMR-Daten die Ausbildung eines [1]Stannatroticenophans (**38**) vermuten. Im Rahmen der Untersuchungen gelang jedoch aufgrund der Instabilität keine vollständige NMR-spektroskopische und strukturelle Charakterisierung.

### 2.2.2 DFT-Berechnungen und Vergleich der Elektronenstruktur von **19** und **33**

Um einen Einblick in die Unterschiede der Elektronenstruktur von **19** und **33** zu bekommen, wurden Grenzorbitale und strukturelle Parameter der Verbindungen mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP-Funktional optimiert.<sup>[77]</sup> Die berechnete Struktur von **33** ist in guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch ermittelten Daten (siehe Abbildung 20, Tabelle rechts).



	Ti-C1	Ti-C2	Ti-C3	Ti-C4
experimentell <sup>a</sup>	2.170(3)	2.195(2)	2.229(2)	2.256(2)
berechnet <sup>a,b</sup>	2.168	2.205	2.250	2.269
	Ti-C5	Ti-C6	Ti-C7	C1-C2
experimentell <sup>a</sup>	2.294(3)	2.316(2)	2.353(3)	1.436(3)
berechnet <sup>a,b</sup>	2.308	2.330	2.385	1.437
	C2-C3	C3-C4	C4-C4a	C5-C6
experimentell <sup>a</sup>	1.425(3)	1.409(3)	1.413(3)	1.435(3)
berechnet <sup>a,b</sup>	1.425	1.420	1.416	1.434
	C6-C7	C7-C7a	Si-C1	Si-C5
experimentell <sup>a</sup>	1.411(3)	1.410(5)	1.890(3)	1.894(4)
berechnet <sup>a,b</sup>	1.417	1.416	1.908	1.899

a) Symmetrieoperation zu den äquivalenten Atompositionen a: x, 1/2-y, z.  
b) B3LYP/6-311G(d,p)

Abb. 20: Berechnete Struktur von **33** (links) und experimentell und theoretisch ermittelte Bindungslängen (rechts)

In Abbildung 21 sind die für die Metall-Ligand-Bindungen relevanten Molekülorbitale mit ihren Eigenwerten dargestellt. Die Metall-Ligand-Achse ist in dieser Darstellung als z-Achse definiert. Das LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) von **19** ist hauptsächlich metallzentriert und setzt sich, wie bereits schon anhand theoretischer Untersuchungen beschrieben wurde,<sup>[78]</sup> aus dem 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital und mit einem kleinen Beitrag aus dem a<sub>1</sub>-Ligandorbital des Siebenrings zusammen. Die beiden entarteten HOMOs (Highest Occupied Molecular Orbitals) von **19** beschreiben die  $\delta$ -Bindung zwischen Titan und Siebenring. Der in diesen Orbitalen sowohl vom Metall als auch aus den C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> e<sub>2</sub>-Ligandorbitalen zu verzeichnende starke Beitrag verdeutlicht den kovalenten Charakter der Siebenring-Metallbindung.<sup>[78a]</sup> Im Gegensatz dazu bestehen die energetisch unter dem HOMO liegenden Molekülorbitale, die die  $\pi$ -Bindung zwischen dem Cyclopentadienyl-Ring und dem Metallzentrum beschreiben, hauptsächlich aus den e<sub>1</sub>-Orbitalen des Fünfrings, die maßgeblich ligandlokalisiert sind. Daraus resultierend kann die Wechselwirkung im Wesentlichen als ionisch betrachtet werden. Die Verbrückung der carbocyclischen Ringe zu **33** führt zur

Aufhebung der Entartung der besetzten Molekülorbitale in **19**. Die berechneten Eigenwerte sind jedoch den Eigenwerten des unverbrückten Derivates energetisch ähnlich.

Die elektronischen Strukturen dieser Verbindungen können ebenfalls aus den berechneten AIM-Ladungen<sup>[79]</sup> abgeleitet werden, die verdeutlichen, dass der Siebenring eine deutlich höhere negative Ladung trägt als der Fünfring (Ti: +1.55, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>: -0.54, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>: -1.01). Diese Tatsache wurde bereits experimentell mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie<sup>[80]</sup> und mit theoretischen Methoden<sup>[81]</sup> gezeigt. Die berechnete AIM-Ladung des Titanatoms im verbrückten Derivat **33** bleibt mit einem Wert von +1.54 nahezu unverändert. Die Auswirkung auf die Elektronenstruktur durch die Verbrückung von **19** ist folglich minimal.

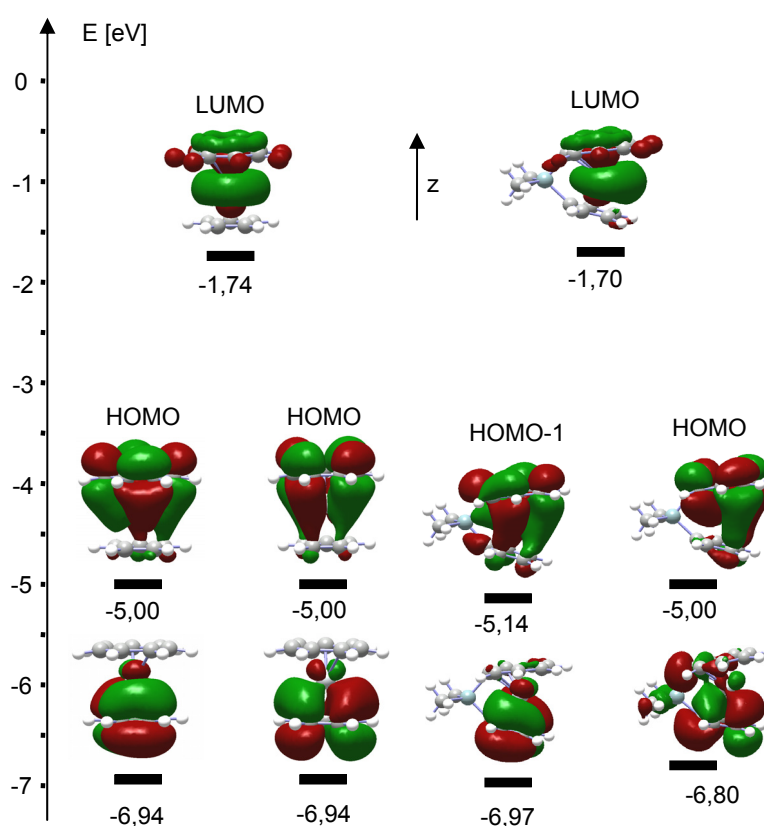


Abb. 21: Darstellungen der bindungsbildenden Molekülorbitale von **19** (links) und **33** (rechts) mit Eigenwerten

### 2.2.3 Vergleich der Elektronenspektren und Redox-Potentiale von **19** und **33**

Die in Abbildung 21 aufgeführten Eigenwerte der Grenzorbitale von **19** und **33** verdeutlichen, dass die Verbrückung der cyclischen Liganden zu einer geringfügigen Separierung zwischen dem höchst besetzten und dem niedrigst unbesetzten Orbital führt. Während die HOMOs von **19** und **33** mit -5.00 eV energetisch gleich sind, wird das LUMO von **33** im Vergleich zu **19** um 0.04 eV destabilisiert. Experimentell kann dieser Energieunterschied mit Hilfe der



optischen Spektroskopie untersucht werden. Wie aus theoretischen Untersuchungen<sup>[82]</sup> hervorgeht, haben die  $e_2$ - und die  $a_1$ -Orbitale zu ca. 47 % bzw. ca. 97 % Ligandcharakter. So kann die intensive Blaufärbung von **19** und **33** auf einen HOMO-LUMO-Einelektronen-Übergang zurückgeführt werden, der einem gemischten d-d-Übergang bzw. Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) entspricht.<sup>[83]</sup> Das UV/Vis-Spektrum von **19** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt eine intensive Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 695 \text{ nm}$ . Im Gegensatz dazu wird im Elektronenspektrum von **33** die Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$  detektiert, die im Vergleich zu **19**, wie aus der Berechnung erwartet, geringfügig blauverschoben ist (Abbildung 22).

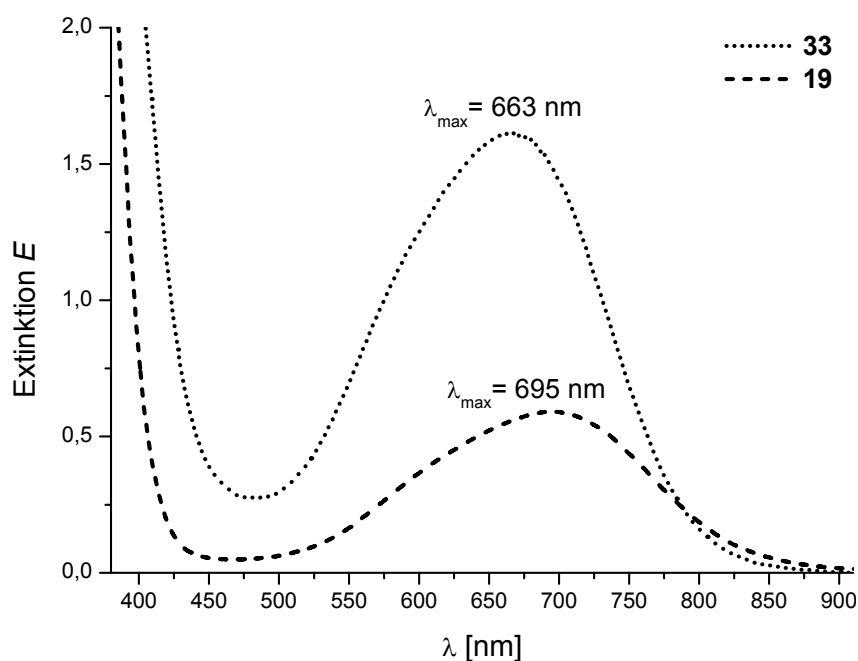


Abb. 22: Ausschnitte aus den UV/Vis-Spektren von **19** und **33**

Durch Messungen der Extinktion von  $\lambda_{\text{max}}$  bei verschiedenen Konzentrationen kann mit Hilfe der Lambert-Beer'schen Beziehung  $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$  ( $E$  Extinktion,  $\varepsilon$  molarer Extinktionskoeffizient,  $c$  Konzentration in  $\text{mol/l}$  und  $d$  Schichtdicke der Küvette in  $\text{cm}$ ) durch lineare Regression aus der Geraden mit der Steigung  $\varepsilon$  der molare Extinktionskoeffizient bei der entsprechenden Wellenlänge bestimmt werden. Dabei zeigt sich, dass der molare Extinktionskoeffizient in **19** mit  $31 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  deutlich geringer ist als in **33** ( $105 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die größere Intensität der Absorptionsbande in **33** ist auf die Auflockerung der Laporte-Auswahlregel zurückzuführen, die aus der Symmetrierniedrigung durch die Verbrückung der carbocyclischen Liganden in **19** resultiert.<sup>[68]</sup>

Neben der strukturellen Aufklärung wurde zudem die Elektrochemie dieser Verbindungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (CV) eingehender untersucht.<sup>[83,84]</sup> Da die Gruppe 4 Metallocene des Typs  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}]$  16-Valenzelektronen-Komplexe sind, sollte prinzipiell eine Ein- oder Mehrelektronenreduktion von **19** und **33** bzw. **34** möglich sein. Von Verbindung **19** ist bereits bekannt, dass eine reversible Ein-Elektronen-Reduktion bei  $E_{\text{pc}} = -1.97\text{ V}$  gegen SCE in THF/ $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+[\text{PF}_6]^-$  möglich ist.<sup>[84]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unter den gleichen Bedingungen mit den Komplexen **33** und **34** cyclovoltammogrammmische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden 0.1 M  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösungen der Verbindungen in THF bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Jedoch konnten weder bei Raumtemperatur noch bei tiefen Temperaturen Reduktions- oder Oxidationspeaks identifiziert werden. Die Verbrückung der carbocyclischen Ringe hat somit einen bedeutenden Einfluss auf die Reduktions- bzw. Oxidationsfähigkeit, wie sie auch bereits schon am Beispiel des [1]Silatrovacenophans **35** gezeigt wurde (siehe dazu auch Kapitel 2.5.1).<sup>[72]</sup>

### 2.3 Reaktivität von *ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen gegenüber $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden

In Abschnitt 2.1 wurden Cht-Cp-Komplexe mit Metallzentren der Gruppe 4 als 16-Valenzelektronen-Spezies beschrieben, die prinzipiell die Möglichkeit der Koordination von Zweielektronen-Liganden wie CO, Isocyaniden, Phosphanen, Carbenen, etc. bieten sollten. Des Weiteren wurde gezeigt, dass das unverbrückte Derivate **19** keine Koordination dieser Liganden zulässt. Durch die Verbrückung der carbocyclischen Ringe in **33** ist im Gegensatz zu **19** der Reaktionsraum am Metallzentrum aufgeweitet, so dass eine Koordination realisierbar sein sollte.

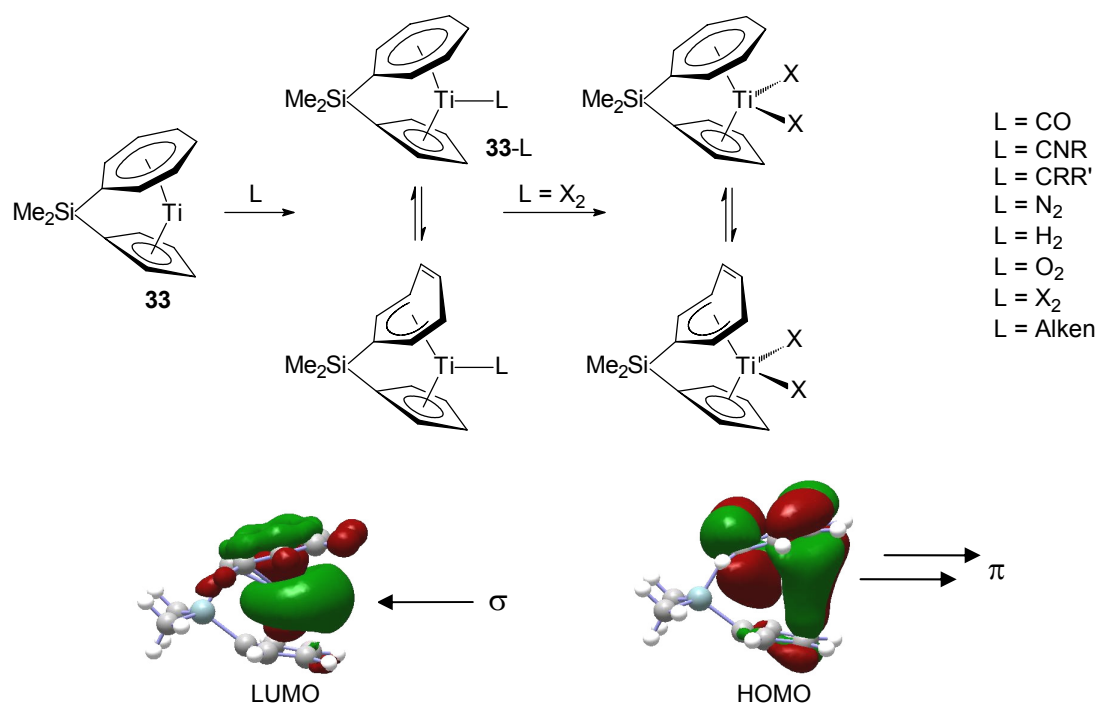


Abb. 23: Reaktivität von **33** gegenüber  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden und Darstellung der Grenzorbitale

Zusätzlich verdeutlichen die in Abbildung 23 gezeigten Grenzorbitale, dass das HOMO und das LUMO optimal für die Ausbildung einer  $\pi$ - bzw. einer  $\sigma$ -Wechselwirkung mit Liganden ausgerichtet sind. Die Liganden in den Addukten des Typs **33-L** können schließlich als spektroskopische Sonden verwendet werden, wodurch sich Informationen über die elektronische Situation des Zentralmetalls in **33** ableiten lassen sollten. Neben der Koordination von neutralen  $2e^-$ -Liganden könnte **33** die Möglichkeit bieten, geeignete Substrate wie Halogenide, Alkine, Alkene, etc. im Sinne einer oxidativen Addition am Metallzentrum zu aktivieren. Dabei sollte der Siebenring-Ligand von seiner in **33** bevorzugten  $\eta^7$ -Koordination auf einen pentadienylartigen  $\eta^5$ -Bindungsmodus wechseln (Abbildung 23).

Gelänge dies, so würde das resultierende Produkt zu einer Folgechemie führen, die in Analogie zur Chemie des Titanocens  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{L})_n]$  betrachtet werden kann. Hierbei sind weitere Derivatisierungen der am Metallzentrum gebundenen Heteroatome denkbar. Der Siebenring-Ligand könnte durch den reversiblen Haptizitätswechsel die flexible Generierung von freien Koordinationsstellen am Metallatom ermöglichen, die insbesondere in katalytischen Anwendungen zur Stabilisierung von Zwischenprodukten und reaktiven Spezies von Vorteil sein kann. An diversen Beispielen wurde bereits gezeigt, dass der Siebenring-Ligand verschiedene Bindungsmodi eingehen kann. Beispielsweise zeigt der bereits im einleitenden Teil vorgestellte Wolfram-Komplex **4** die pentadienylartige Koordination des permethylierten Cht-Liganden.<sup>[11]</sup> Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Untersuchungen zur Koordination von Substraten an **33**.

### 2.3.1 Reaktion von **33** mit Kohlenmonoxid

Zur Untersuchung der Reaktivität von **33** gegenüber Kohlenmonoxid wurde zunächst eine THF-Lösung sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur unter einer Atmosphäre Kohlenmonoxid gerührt. Ein stabiles CO-Addukt des Typs **33**-CO konnte jedoch in beiden Fällen nicht isoliert werden. Weitere Untersuchungen mit **33** im Autoklaven bis zu einem CO-Druck von 100 bar blieben ebenfalls erfolglos. Mit Hilfe der Hochdruck-NMR-Spektroskopie (HP-NMR) konnte jedoch die Wechselwirkung von CO mit dem Titanzentrum in **33** nachgewiesen werden.

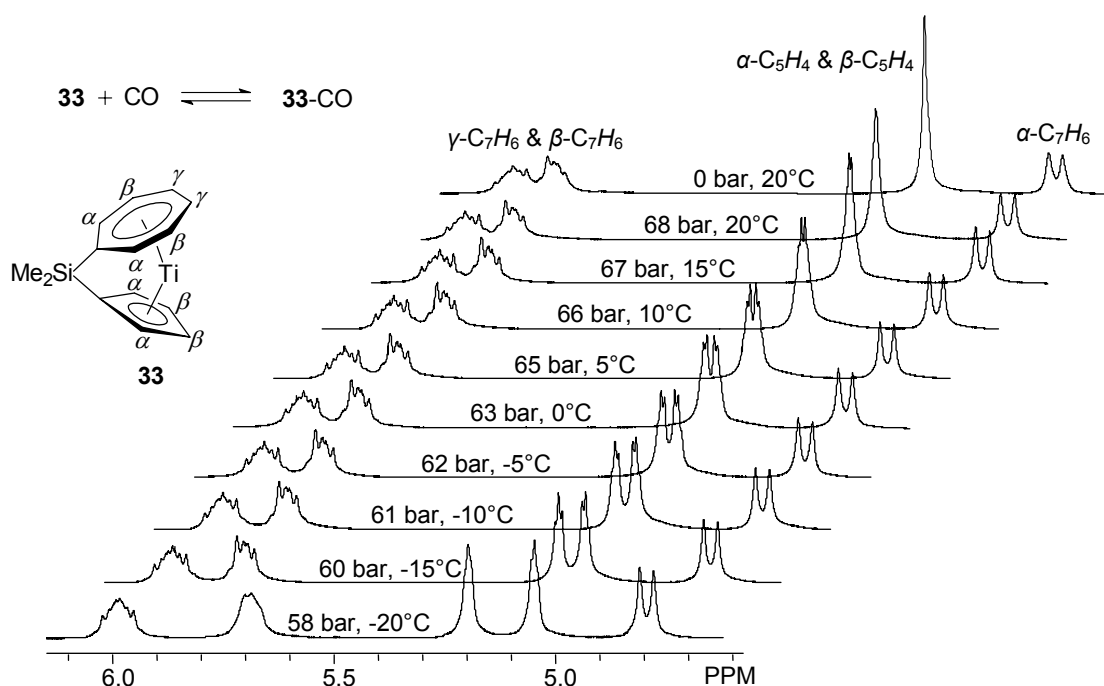


Abb. 24: Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **33** in  $d_8$ -THF bei verschiedenen CO-Drücken und -20 °C

Dazu wurde **33** in  $d^8$ -THF gelöst und von  $-70$  bis  $+20$  °C unter verschiedenen CO-Drücken  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei Raumtemperatur bis zu einem CO-Druck von 98 bar das Ausspaltungsmuster und die Lage der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Sieben- und der Fünfringatome unverändert bleiben. Das Abkühlen der unter 68 bar CO-Druck gesetzten Lösung jedoch führte zu einer sukzessiven Aufspaltung der Protonenresonanzen zu einem 2:2:2:2-Aufspaltungsmuster. Abbildung 24 zeigt Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des NMR-Experiments bei verschiedenen Temperaturen und CO-Drücken. Die  $\gamma$ - und die  $\beta$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ -Protonenresonanzen sind bei  $-20$  °C deutlich voneinander separiert. Das Signal der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Fünfringprotonen, das bei Raumtemperatur als breites Multiplett beobachtet wird, spaltet bei tiefen Temperaturen ebenfalls in zwei Multipletts auf. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird dagegen eine unsignifikante Verschiebung der Resonanzen beobachtet. Um zu gewährleisten, dass die Aufspaltungen bzw. Verschiebungen der Resonanzen nicht auf einen Temperatureffekt beruhen, wurden weitere Messungen bei konstanter Temperatur ( $-20$  °C) und verschiedenen CO-Drücken (0 bis 58 bar) durchgeführt (Abbildung 25).

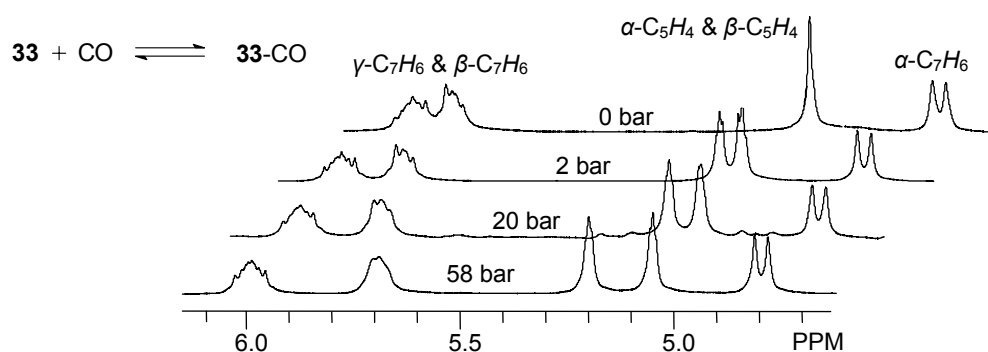


Abb. 25: Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der HP-NMR-Studie von **33** mit CO in  $d^8$ -THF

Auch in diesem Fall konnte die mit steigendem Druck zunehmende Separation der Protonensignale des Sieben- und des Fünfrings im NMR-Spektrum beobachtet werden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz des CO-Kohlenstoffatoms dagegen wird unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit nicht verschoben ( $\Delta\delta < 0.01$  ppm). Die Koordination von THF an **33** wurde ebenfalls anhand von Tieftemperaturexperimenten in  $d^8$ -THF ohne CO-Atmosphäre ausgeschlossen.

Mit den oben beschriebenen NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Kohlenmonoxid mit dem Titanzentrum in **33** eine schwache Wechselwirkung eingeht und der Ligand mit Bezug zur NMR-Zeitskala schnell ausgetauscht wird. Ein stabiles Addukt **33-CO**

ist nicht isolierbar, was auf die schwache  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit des Titanzentrums zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu konnte vom isolobalen Chromocen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$  über die Stabilisierung eines CO-Adduktes bei hohem CO-Druck berichtet werden.<sup>[85]</sup> Die Verbrückung der  $\pi$ -Liganden zum *ansa*-Chromocen  $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}]$  führte schließlich zur Isolierbarkeit des CO-Addukt  $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{Cr}(\text{CO})]$ , dass strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[86,87,88]</sup>

### 2.3.2 Reaktion von **33** mit Isocyaniden

Neben der eingeschränkten Fähigkeit von **33**, als  $\pi$ -Elektronendonator zu fungieren, kann die schwache Koordination von CO auch auf die vergleichsweise geringe  $\sigma$ -Donorfähigkeit von Kohlenmonoxid zurückgeführt werden. Bei Verwendung von stärkeren  $\sigma$ -Donoren, wie sie beispielsweise Isocyanide (CNR) darstellen, sollte sich jedoch ein stabiles Addukt des Typs **33**-CNR isolieren lassen. Tatsächlich kann ein Farbumschlag von blau nach braun beobachtet werden, wenn eine THF-Lösung von **33** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid versetzt wird, die die Koordination des Liganden an **33** vermuten lässt. Kristallisation der Reaktionslösung führte schließlich zur Isolierung des Addukts mit nahezu quantitativer Ausbeute (Abbildung 26).

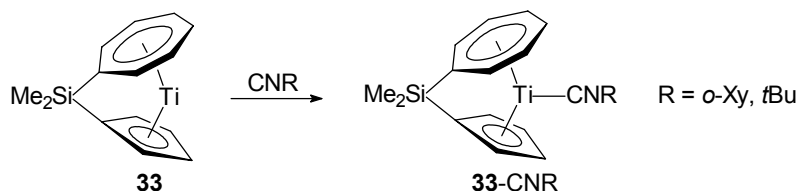


Abb. 26: Reaktion von **33** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid und *tert*-Butylisocyanid

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **33**-CN-*o*-Xy in  $d^6$ -Benzol (Abbildung 27) zeigt das für die Koordination von Liganden an **33** und auch schon bei den HP-NMR-Untersuchungen beobachtete typische Aufspaltungsmuster der Protonenresonanzen des Sieben- und des Fünfrings im Integralverhältnis von 2:2:2:2:2. Die Resonanzen der  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ -Protonen, die in **33** als Multipllett erscheinen, spalten durch die Koordination zu einem hochfeldig und einem tieffeldig verschobenen Multipllett auf. Das Signal der Fünfringprotonen ist in **33**-CN-*o*-Xy nun ebenfalls in zwei Multipletts aufgespalten. Die Resonanz der am Silicium gebundenen Methylprotonen erfährt bei Koordination nahezu keine Verschiebung.

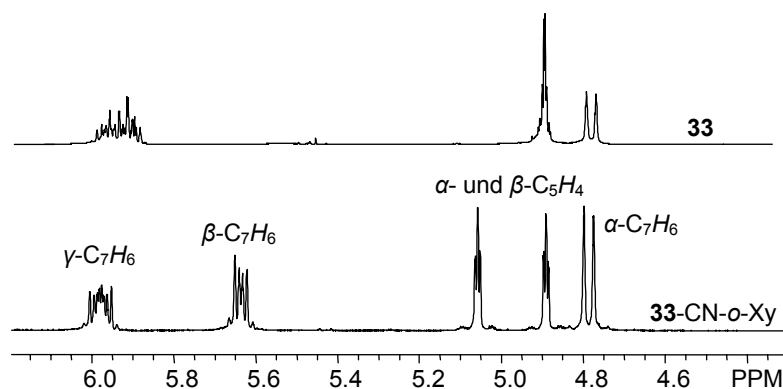


Abb. 27: Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **33** und **33-CN-*o*-Xy** in  $\text{d}^6$ -Benzol

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **33-CN-*o*-Xy** in  $\text{d}^6$ -Benzol verdeutlicht ebenfalls die Koordination des Liganden. Insgesamt werden sieben Kohlenstoffresonanzen für die Sieben- und die Fünfring-Kohlenstoffatome gefunden, die im Vergleich zu **33** jedoch nur geringfügig verschoben sind. Die Resonanz der *ipso*-Kohlenstoffatome der Ringe dagegen erfahren durch die Koordination des Isocyanid-Liganden eine deutliche Tieffeldverschiebung (85.4 vs. 83.6 ppm für die *ipso*- $\text{C}_5\text{H}_4$ -Resonanzen und 63.1 vs. 61.6 ppm für die *ipso*- $\text{C}_7\text{H}_6$ -Resonanz). Das koordinierende Kohlenstoffatom des 2,6-Dimethylphenylisocyanids tritt bei 170.4 ppm in Resonanz und ist somit im Vergleich zum unkoordinierten Isocyanid nur unwesentlich verschoben.<sup>[89]</sup> Durch Kühlen einer gesättigten Lösung in THF konnten Einkristalle von **33-CN-*o*-Xy** erhalten werden, die mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht wurden.<sup>[90]</sup> Leider konnte aufgrund von Fehlordnungen keine zufriedenstellende Strukturverfeinerung vorgenommen werden, so dass die erhaltenen Daten lediglich einen Beweis für die Konformation des Liganden lieferten. Abbildung 28 zeigt, dass der Isocyanid-Ligand orthogonal zur  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Ebene steht. Wie die Darstellung des niedrigst unbesetzten Grenzorbitals des Isocyanidliganden verdeutlicht, kann eine  $\pi$ -Orbitalüberlappung zwischen dem HOMO von **33** und dem LUMO des Liganden nur mit orthogonaler Konformation des Liganden erfolgen (siehe dazu auch Abbildung 23).

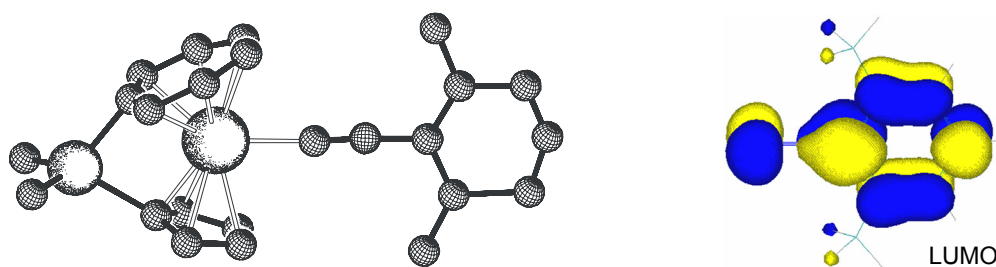


Abb. 28: Abbildung der Molekülstruktur von **33-CN-*o*-Xy** (links) und LUMO von **CN-*o*-Xy** (rechts)

Die Wechselwirkung zwischen **33** und CN-*o*-Xy kann darüber hinaus mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht werden, da die CN-Valenzschwingung des Liganden maßgeblich von den elektronischen Eigenschaften des Zentralmetalls abhängt. Das IR-Spektrum von **33**-CN-*o*-Xy in KBr zeigte eine intensive Schwingungsbande bei  $2112\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung des Isocyanidliganden, die im Vergleich zum freien Isocyanid ( $\nu = 2123\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[91]</sup> geringfügig zu höheren Energien verschoben ist. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass die Metall-Ligand- $\pi$ -Rückbindung schwächer ausgeprägt ist als in vergleichbaren Isocyanid-Addukten der zu **33** isolobalen *ansa*-Chromocene (siehe unten).

Neben der Koordination des 2,6-Dimethylphenylisocyanides konnte das entsprechende Addukt mit *tert*-Butylisocyanid **33**-CN*t*Bu unter gleichen Reaktionsbedingungen isoliert werden (Abbildung 26). Auch bei dieser Reaktion wurde ein sofortiger Farbumschlag von blau nach braun beobachtet, wenn das Isocyanid zu einer THF-Lösung von **33** getropft wurde. Kristallisation aus THF führte zur nahezu quantitativen Isolierung von **33**-CN*t*Bu in Form eines braunen luftempfindlichen Feststoffes, der nahezu unbegrenzt in fester Form in einer anaeroben Atmosphäre stabil ist. Lösungen von **33**-CN*t*Bu zersetzten sich jedoch aufgrund der Polymerisation des *tert*-Butylisocyanides innerhalb von 20 h.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **33**-CN*t*Bu in  $d^6$ -Benzol zeigt ebenfalls wie in **33**-CN-*o*-Xy das für die Koordination von Liganden an **33** bekannte Aufspaltungsmuster (siehe Abbildung 27) der Sieben- und Fünfringprotonen-Resonanzen. Daneben kann beobachtet werden, dass die Resonanz der Protonen der drei Methylgruppen am Isocyanid stark verbreitert vorliegt, was auf einen schnellen Austausch des Liganden hinweist. In einem NMR-Experiment wurde **33** mit einer substöchiometrischen Menge *tert*-Butylisocyanid versetzt und die Lage der Protonenresonanzen im NMR-Spektrum verfolgt. Im Protonenspektrum konnte nur ein Signalsatz für das Addukt **33**-CN*t*Bu beobachtet werden. Die chemische Verschiebung der Resonanzen ist dabei abhängig vom Isocyanid/**33**-Verhältnis. Somit findet bei Raumtemperatur ein schneller Austausch des Isocyanidliganden mit Bezug zur NMR-Zeitskala statt, der prinzipiell die Möglichkeit bieten sollte, thermodynamische Daten über die Reaktion zu bekommen (siehe unten).

Auch von **33**-CN*t*Bu wurden die IR-spektroskopischen Daten ermittelt und so zeigt das IR-Spektrum eine intensive CN-Schwingungsbande bei  $2153\text{ cm}^{-1}$ , die im Vergleich zum unkoordinierten Isocyanid CN*t*Bu ( $2132\text{ cm}^{-1}$ ) geringfügig zu größeren Wellenzahlen verschoben ist. Im Vergleich dazu wird beispielsweise im Isocyanid-Addukt des *ansa*-Chromocens  $[\text{Me}_4\text{C}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}(\text{CN}i\text{tBu})]$  eine intensive CN-Valenzschwingungsbande bei  $1835\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[92]</sup> Ebenfalls deutlich geringere Wellenzahlen werden für die Isocyanid-



Addukte der vergleichbaren *ansa*-Titanocene beobachtet. Beispielsweise zeigt das zweifach koordinierte Isocyanid-Addukt  $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{CN-}o\text{-Xy})_2]$ , in dem das Titanatom in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegt, intensive Banden bei 2044 und  $1938\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[93]</sup> Für typische Ti(IV)-Komplexe werden dagegen Wellenzahlen über  $2200\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Das IR-Spektrum des dimeren  $[\{\text{TiCl}_4(\text{CN-}o\text{-Xy})\}_2]$  zeigt intensive Banden bei  $2210\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[94]</sup> Demgegenüber wird im  $[\text{TiCl}_4(\text{CN}t\text{Bu})]$  die CN-Valenzschwingung bei  $2226\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[95]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Isocyanid-Addukte **33**-CN-*o*-Xy und **33**-CN*t*Bu nehmen somit im Sinne des Oxidationsstufenformalismus eine Mittelstellung zwischen typischen Ti(IV)- und Ti(II)-Komplexen ein. Anhand der IR-spektroskopischen Daten wird verdeutlicht, dass das Metallzentrum in **33** eine geringe Rückbindungsfähigkeit besitzt. Der im einleitenden Teil besprochene  $\text{C}_7\text{H}_7^{3-}$ -Formalismus, in dem der Cycloheptatrienyl-Ligand als  $10e^-$ -Donor aufgefasst wird, ist demnach der Betrachtung des Cht-Liganden als Tropylium-Kation ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ) vorzuziehen.

Durch Kühlen einer gesättigten 1:1-Reaktionsmischung von **33** und *tert*-Butylisocyanid in THF auf  $-25\text{ °C}$  konnten Einkristalle des Adduktes **33**-CN*t*Bu erhalten werden, die mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht wurden. In Abbildung 29 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse in einer ORTEP-Darstellung abgebildet.

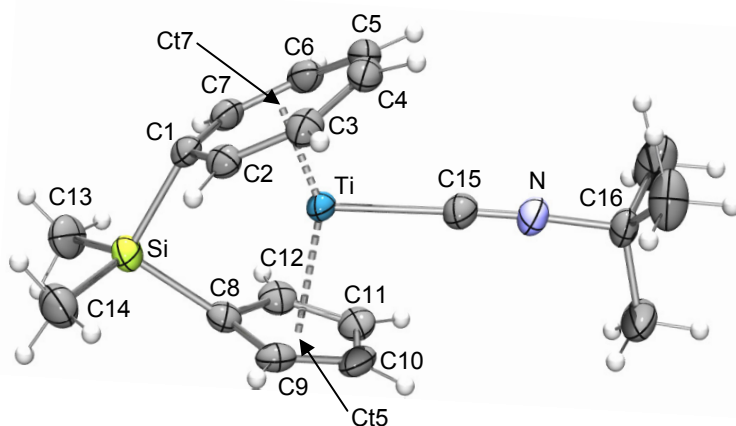


Abb. 29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **33**-CN*t*Bu; Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ti-C1 2.311(2), Ti-C2 2.248(2), Ti-C3 2.309(2), Ti-C4 2.412(3), Ti-C5 2.384(3), Ti-C6 2.289(2), Ti-C7 2.268(2), Ti-C8 2.380(2), Ti-C9 2.392(2), Ti-C10 2.421(2), Ti-C11 2.407(2), Ti-C12 2.368(2), Ti-C15 2.223(2), C1-C2 1.432(3), C1-C7 1.429(3), C2-C3 1.413(3), C3-C4 1.411(3), C4-C5 1.397(3), C5-C6 1.411(3), C6-C7 1.412(3), C8-C9 1.430(3), C8-C12 1.432(3), C9-C10 1.398(3), C10-C11 1.404(3), C11-C12 1.398(3), Si-C1 1.875(3), Si-C8 1.869(2), C15-N 1.153(3), N-C16 1.461(3), Ti-Ct7 1.649, Ti-Ct5 2.070; Ti-C15-N  $177.0(2)$ , C15-N-C16  $175.5(2)$ , Ct7-Ti-Ct5  $147.6$ .

Wie aus den strukturellen Daten ersichtlich wird, führt die Koordination des Isocyanid-Liganden zu einer deutlichen Aufweitung der Bindungslängen im Vergleich zu **33**. Insbesondere die Bindungen zwischen Metallzentrum und Siebenring-Ligand sind mit 2.248(2) - 2.412(3) Å deutlich länger als in **33** [2.170(3) - 2.256(2) Å]. Die größten Veränderungen sind bei den Ti-C4 und Ti-C5-Bindungen zu beobachten, die sich als geringfügig ausgeprägte Haptizitätserniedrigung von einem  $\eta^7$ - zu einem  $\eta^5$ -Bindungsmodus des Cht-Liganden interpretieren lassen. Aussagen über die elektronische Struktur des Metallzentrums lässt sich mit einem Bindungslängenvergleich der Ti-C15-Bindung [2.223(2) Å] bzw. C15-N-Bindung [1.153(3) Å] treffen. Somit ist die Titan-Isocyanid-Kohlenstoff-Bindung länger und die C-N-Bindung des koordinierenden Isocyanid-Liganden kürzer als im vergleichbaren Ti(II)-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CO})(\text{CN}t\text{Bu})]$  [Ti-C 2.112(9) Å, C-N 1.16(1) Å].<sup>[96]</sup> Im Ti(IV)-Komplex *ortho*- $[\text{TiCl}_4(\text{CN}t\text{Bu})_2]$  dagegen werden kürzere Ti-C-Bindungen [2.240(8) und 2.256(6) Å] und längere C-N-Bindungen [1.145(10) und 1.137(8) Å] beobachtet.<sup>[95]</sup> Für kationische Ti(IV)-Komplexe wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CN}t\text{Bu})(\eta^2\text{-MeC=NCMe}_3)]\text{BPh}_4$  werden jedoch kürzere Ti-C- und C-N-Bindungen gefunden [Ti-C 2.192(6), C-N 1.150(6) Å].<sup>[97]</sup> Der strukturelle Vergleich mit den beschriebenen Ti(II)- bzw. Ti(IV)-Vergleichssystemen lässt auch hier den Schluss zu, dass das Metall in **33**-CN*t*Bu einen lewissauren Charakter einnimmt und folglich in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt.

### 2.3.3 Dynamische NMR-Untersuchungen der Reaktion von **33** mit *tert*-Butylisocyanid

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, findet bei Raumtemperatur ein schneller Austausch zwischen **33** und den Isocyaniden CN-*o*-Xy bzw. CN*t*Bu statt, der prinzipiell die Möglichkeit bietet, durch Verfolgung der Signallage bei verschiedenen Temperaturen und Isocyanidkonzentrationen thermodynamische Daten über den Austausch zu erhalten. Abbildung 30 zeigt die Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Titration von **33** mit *tert*-Butylisocyanid in d<sup>8</sup>-Toluol bei 20 °C. In Anlehnung an thermodynamische Untersuchungen der CO- bzw. Isocyanid-Koordination an  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}]$ <sup>[98]</sup> kann aus den erhaltenen NMR-Daten die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  für verschiedene Temperaturen bestimmt werden. Die hier angeführte Berechnung basiert auf einem von BENESI und HILDEBRANDT<sup>[99]</sup> entwickelten Verfahren zur Bestimmung von  $K_C$  anhand UV/Vis-spektroskopischer Daten.

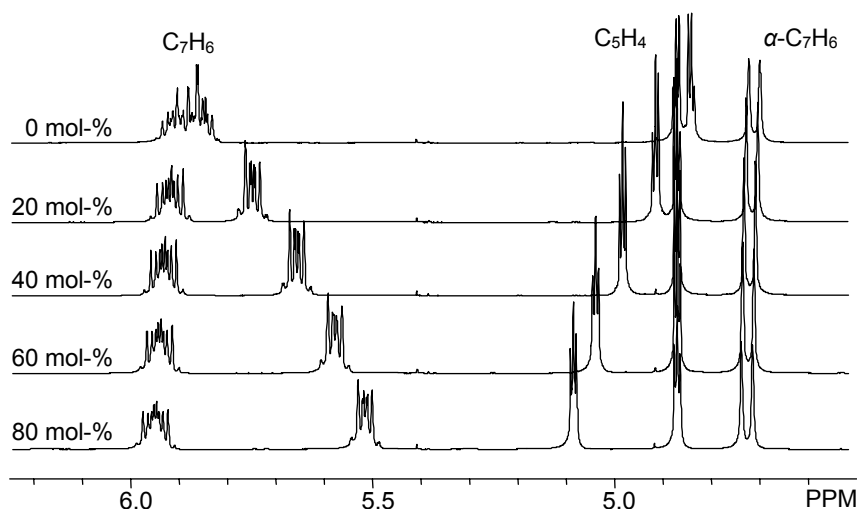


Abb. 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Ausschnitte der Titration von **33** mit CNtBu in  $\text{d}^8$ -Toluol bei  $20^\circ\text{C}$

Für Reaktionen, die einen schnellen Austausch zeigen, so dass im NMR-Spektrum nur gemittelte Signalsätze aus Edukt und Produkt sichtbar sind, gilt:

$$\delta_{\text{obs}} = \sum_{i=1}^N (X_i \cdot \delta_i) \quad \text{Gl. (2.3.3.1)}$$

Dabei beschreibt  $\delta_{\text{obs}}$  für die beobachtete mittlere chemische Verschiebung,  $N$  steht für die Anzahl der verschiedenen Komponenten im Austausch,  $X_i$  ist der Molenbruch der Verbindung  $i$  und  $\delta_i$  bezeichnet die chemische Verschiebung der reinen Komponente  $i$ . Im hier untersuchten Fall gilt also nach Gleichung 2.3.3.1:

$$\delta_{\text{obs}} = X_{\text{Ti}} \cdot \delta_{\text{Ti}} + X_{\text{TiCNtBu}} \cdot \delta_{\text{TiCNtBu}} \quad \text{Gl. (2.3.3.2)}$$

Mit  $X_{\text{Ti}} = 1 - X_{\text{TiCNtBu}}$  ergibt sich somit:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{Ti}} + X_{\text{TiCNtBu}} \cdot (\delta_{\text{TiCNtBu}} - \delta_{\text{Ti}}) \quad \text{Gl. (2.3.3.3)}$$

Die Änderung der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  ist die Differenz der beobachteten chemischen Verschiebung und der chemischen Verschiebung der reinen Komponente **33**. Es wird deshalb definiert:

$$\Delta\delta = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{Ti}} \quad \text{Gl. (2.3.3.4)}$$

$$\Delta\delta_{\max} = \delta_{TiCNtBu} - \delta_{Ti} \quad \text{Gl. (2.3.3.5)}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.3.3.4 und 2.3.3.5 folgt aus Gleichung 2.3.3.3:

$$X_{TiCNtBu} = \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{\max}} \quad \text{Gl. (2.3.3.6)}$$

Für den betrachteten Fall  $Ti + CNtBu \rightleftharpoons Ti-CNtBu$  gilt:

$$K_C = \frac{[TiCNtBu]}{[Ti] \cdot [CNtBu]} = \frac{X_{TiCNtBu}}{X_{Ti} \cdot [CNtBu]} \quad \text{Gl. (2.3.3.7)}$$

Mit Gleichung 2.3.3.6 und  $X_{Ti} = 1 - X_{TiCNtBu}$  ergibt sich aus Gleichung 2.3.3.7:

$$K_C = \frac{\frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{\max}}}{\frac{\Delta\delta_{\max} - \Delta\delta}{\Delta\delta_{\max}} \cdot [CNtBu]} \quad \text{Gl. (2.3.3.8)}$$

Es resultiert:

$$K_C = \frac{\Delta\delta}{(\Delta\delta_{\max} - \Delta\delta) \cdot [CNtBu]} \quad \text{Gl. (2.3.3.9)}$$

Das Umstellen liefert eine Geradengleichung  $y = mx + b$  :

$$\boxed{\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{\Delta\delta_{\max} \cdot K_C} \cdot \frac{1}{[CNtBu]} + \frac{1}{\Delta\delta_{\max}}} \quad \text{Gl. (2.3.3.10)}$$

Mit der Auftragung von  $\Delta\delta^{-1}$  gegen  $[CNtBu]^{-1}$  lässt sich durch lineare Regression aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  sowie der entsprechende Fehler  $\sigma(K)$  bestimmen. Dabei gilt:

$$K_C = \frac{b}{m} \quad \text{mit} \quad \sigma(K) = K_C \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2} \quad \text{Gl. (2.3.3.11)}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_C$  gilt ferner:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_C \quad \text{Gl. (2.3.3.12)}$$

Gleichung 2.3.3.12 wird in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{Gl. (2.3.3.13)}$$

eingesetzt und nach Umformen ergibt sich die van't Hoff-Gleichung:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Gl. (2.3.3.14)}$$

Die Auftragung von  $\ln K_C$  gegen  $T^{-1}$  liefert nach linearer Regression aus der Steigung die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  und aus dem Achsenabschnitt die Reaktionsentropie  $\Delta S^\circ$ . Es gilt:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -m \cdot R \pm \sigma_m \cdot R \\ \Delta S^\circ &= b \cdot R \pm \sigma_b \cdot R \end{aligned}$$

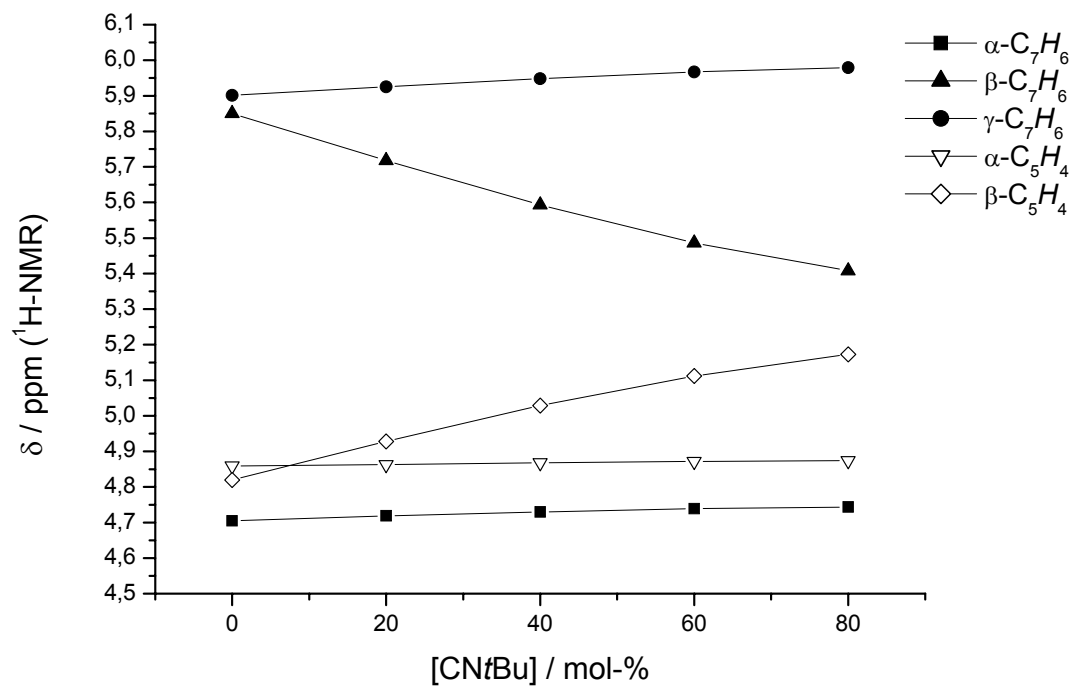
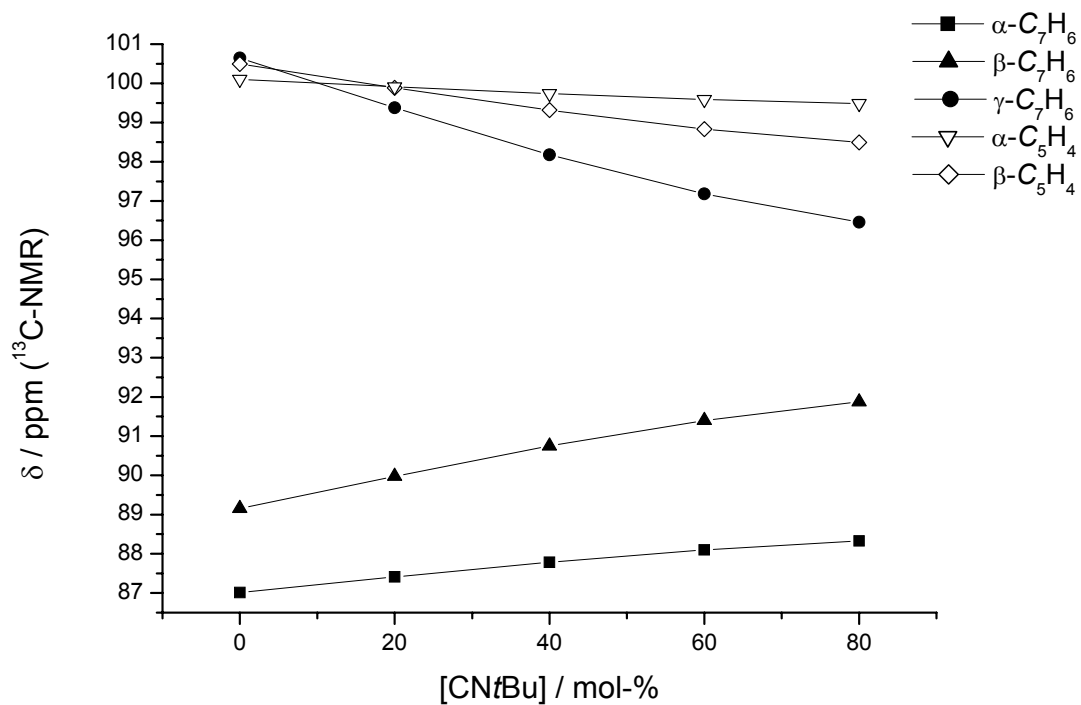
Mit  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  kann die freie Standardenthalpie  $\Delta G^\circ$  nach Gleichung 2.3.3.13 berechnet werden. Für den Fehler in  $\Delta G^\circ$  ergibt sich nach den Fehlerfortpflanzungsregeln:

$$\sigma(\Delta G^\circ) = \Delta G^\circ \cdot \left( \frac{\sigma(\Delta H^\circ)}{\Delta H^\circ} + \frac{\sigma(\Delta S^\circ)}{\Delta S^\circ} \right)$$

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K_C$  für die Reaktion von **33** mit CNtBu wurde eine d<sup>8</sup>-Toluol-Lösung von **33** mit 20, 40, 60 und 80 mol-% CNtBu versetzt und nach jeder Isocyanid-Zugabe NMR-spektroskopisch bei -40 °C, -20 °C, 0 °C, 20 °C und 40 °C vermessen. In Abbildung 31 ist beispielhaft die Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Sieben- und der Fünfringprotonen bei 0 °C und in Abbildung 32 die Verschiebung der entsprechenden <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen vergleichend dargestellt. Dabei zeigt sich, wie auch bereits aus Abbildung 30 ersichtlich wurde, dass die  $\gamma$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-, die  $\beta$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>- und die  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonenresonanzen mit steigender Isocyanidkonzentration die größte Verschiebung erfahren (5.90 - 5.98 ppm, 5.85 - 5.41 ppm und 4.82 - 5.17 ppm), während die  $\alpha$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>- und  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-

Protonenresonanzen geringfügiger verschoben werden (4.71 - 4.74 ppm und 4.86 - 4.87 ppm). In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Titration dagegen wird für die  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$  und die  $\alpha$ - bzw.  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ -Kohlenstoffresonanzen eine Hochfeldverschiebung beobachtet, während die  $\beta$ - und die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome des Siebenrings gegenüber dem unkoordinierten **33** tieffeldverschoben vorliegen.

Abbildungen 33 und 34 zeigen beispielhaft die Benesi-Hildebrandt-Darstellungen zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K_C$  durch Auftragung von  $\Delta\delta^1$  gegen  $[\text{CNtBu}]^{-1}$  bei 0 °C für die  $^1\text{H}$ - bzw. die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Zur Auswertung wurden die  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ - und die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonenresonanzen nicht herangezogen, da die Messdaten zu keinem mathematisch sinnvollen Ergebnis führten. Die van't Hoff-Diagramme zur Berechnung der thermodynamischen Parameter aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind in Abbildung 35 und 36 dargestellt. Tabelle 2 fasst die aus diesen Auftragungen berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_C$  bei 40 °C bis -40 °C und die sich aus den van't Hoff-Auftragungen und aus Gleichung 2.3.3.14 berechneten thermodynamischen Parameter  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  unter Angabe der Mittelwerte der Einzelbestimmung zusammen.

Abb. 31: Verschiebung der Protonenresonanzen bei der NMR-Titration von **33** mit CNtBu bei 0 °CAbb. 32: Verschiebung der Kohlenstoffresonanzen bei der Titration von **33** mit CNtBu bei 0 °C

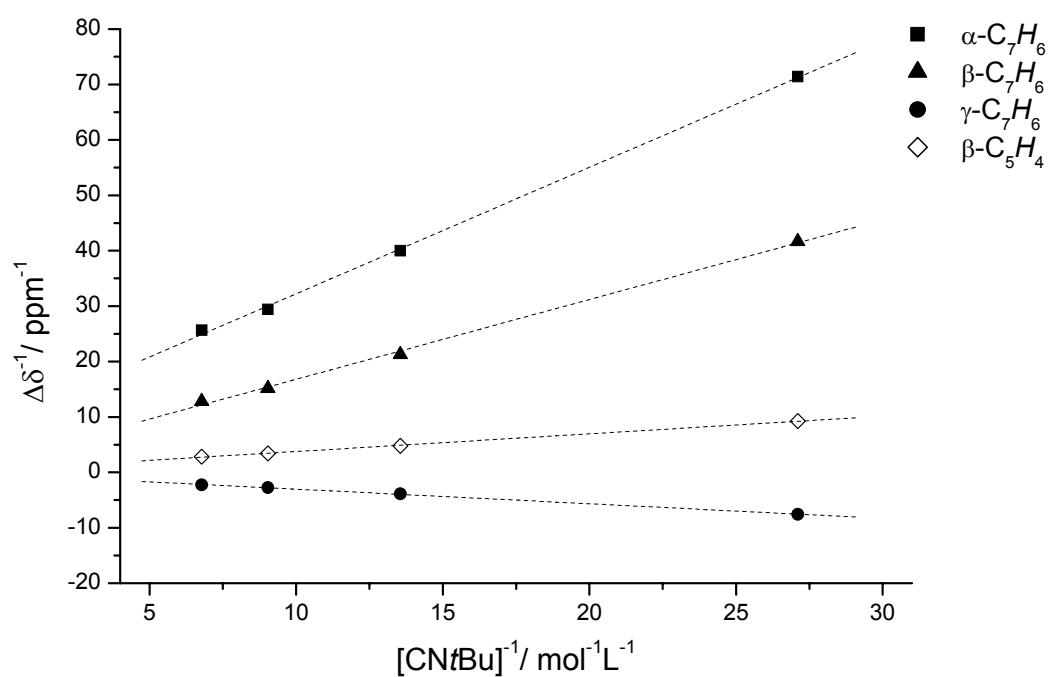


Abb. 33: Benesi-Hildebrandt-Plot zur Bestimmung von  $K_C$  aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **33** mit CNtBu bei 0 °C

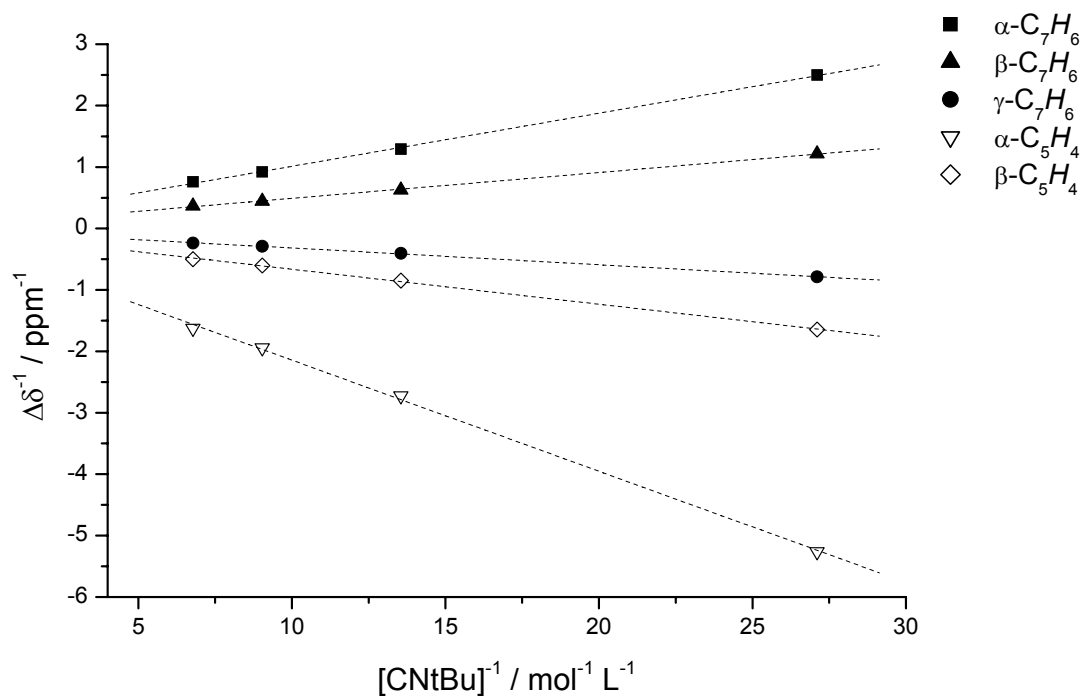


Abb. 34: Benesi-Hildebrandt-Plot zur Bestimmung von  $K_C$  aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **33** mit CNtBu bei 0 °C



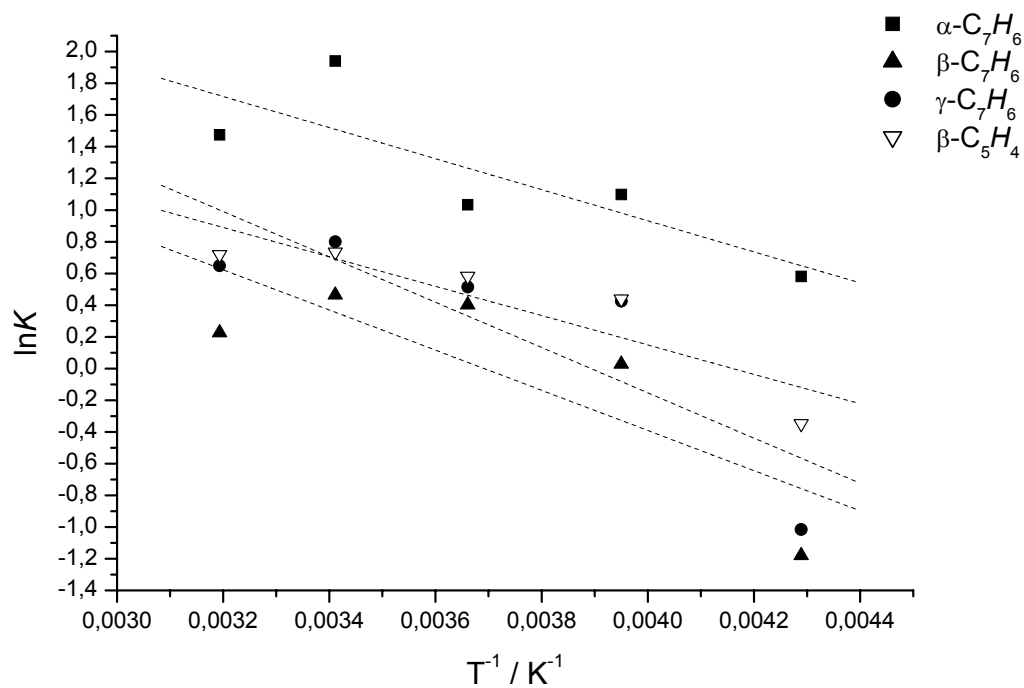


Abb. 35: Van't Hoff-Diagramme zur Berechnung der thermodynamischen Daten  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  aus der Titration von **33** mit CNtBu ( $^1\text{H}$ -NMR-Daten)

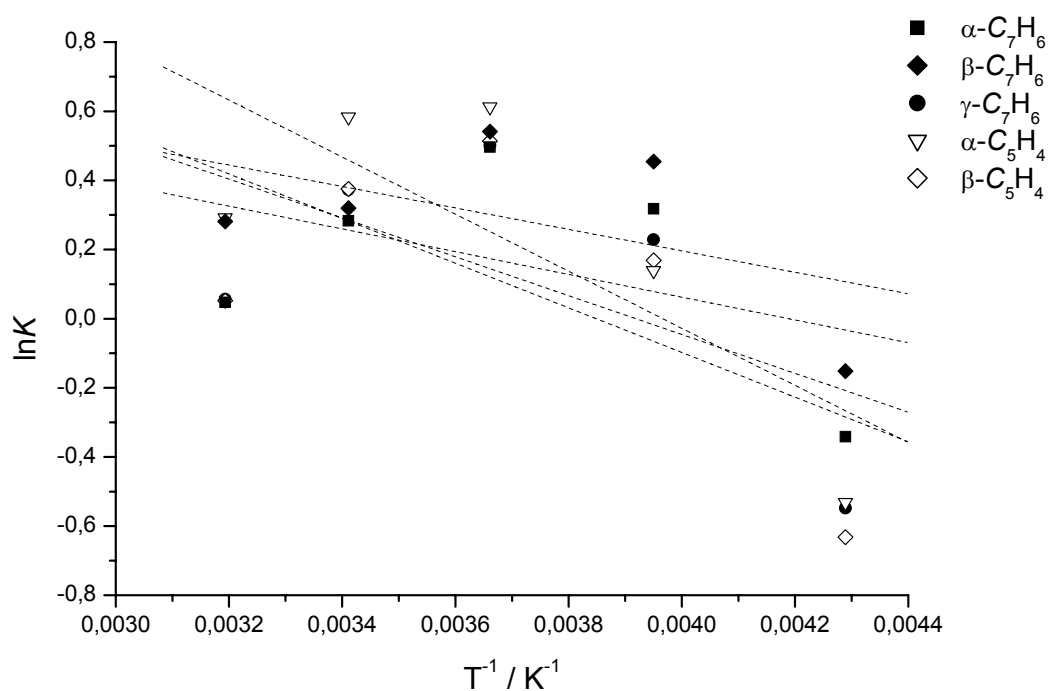


Abb. 36: Van't Hoff-Diagramme zur Berechnung der thermodynamischen Daten  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  aus der Titration von **33** mit CNtBu ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten)

Tabelle 2 Gleichgewichtskonstanten  $K_C$  und thermodynamische Parameter der Reaktion von **33** mit CN*t*Bu

<sup>1</sup> H-NMR	$\alpha$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\beta$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\gamma$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\beta$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	
$K_C$ (313.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	4.37 ± 1.99	1.91 ± 0.24	1.25 ± 0.10	2.05 ± 0.06	
$K_C$ (293.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	6.96 ± 0.49	2.23 ± 0.15	1.59 ± 0.23	2.08 ± 0.20	
$K_C$ (273.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	2.81 ± 0.34	1.67 ± 0.50	1.49 ± 0.33	1.79 ± 0.36	
$K_C$ (253.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	3.00 ± 0.48	1.53 ± 0.54	1.03 ± 0.43	1.55 ± 0.40	
$K_C$ (233.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	1.79 ± 0.37	0.36 ± 0.58	0.31 ± 0.39	0.71 ± 0.37	
$\Delta H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	8.2 ± 3.1	11.9 ± 4.4	10.5 ± 4.3	7.7 ± 2.2	
$\Delta S^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	40.4 ± 11.6	46.2 ± 16.3	38.9 ± 16.1	32.0 ± 8.2	
$\Delta G^\circ$ (298 K) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-3.9 ± 2.6	-1.9 ± 1.4	-1.1 ± 0.9	-1.8 ± 1.0	
<sup>13</sup> C-NMR	$\alpha$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\beta$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\gamma$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\alpha$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	$\beta$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>
$K_C$ (313.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	1.33 ± 0.11	1.05 ± 0.19	1.06 ± 0.20	1.34 ± 0.26	1.05 ± 0.24
$K_C$ (293.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	1.38 ± 0.27	1.33 ± 0.29	1.45 ± 0.32	1.79 ± 0.29	1.46 ± 0.32
$K_C$ (273.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	1.72 ± 0.34	1.64 ± 0.34	1.65 ± 0.36	1.85 ± 0.39	1.67 ± 0.36
$K_C$ (253.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	1.58 ± 0.41	1.37 ± 0.43	1.26 ± 0.43	1.15 ± 0.44	1.18 ± 0.42
$K_C$ (233.15 K) [M <sup>-1</sup> ]	0.86 ± 0.37	0.71 ± 0.39	0.58 ± 0.41	0.59 ± 0.43	0.53 ± 0.40
$\Delta H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	2.6 ± 2.6	2.7 ± 3.2	4.7 ± 3.6	6.9 ± 3.3	5.4 ± 3.8
$\Delta S^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	12.0 ± 9.5	11.5 ± 11.9	18.3 ± 13.6	27.2 ± 12.2	20.7 ± 14.2
$\Delta G^\circ$ (298 K) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-1.0 ± 1.8	-0.7 ± 1.5	-0.8 ± 1.2	-1.2 ± 1.2	-0.8 ± 1.1
$\Delta H^\circ_{av.}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>6.7 ± 3.4</b>				
$\Delta S^\circ_{av.}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>27.5 ± 12.6</b>				
$\Delta G^\circ_{av.}$ (298 K) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>-1.5 ± 1.4</b>				

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, dass die erhaltenen Daten in der gleichen Größenordnung liegen und dass sich für die Reaktion von **33** mit CN*t*Bu eine freie Standardenthalpie von  $\Delta G^\circ_{av.} = -1.5 \pm 1.4$  kJ mol<sup>-1</sup> berechnet. Auch wenn die Bestimmungen von  $K_C$  zum Teil keine konsistenten Ergebnisse liefern und, wie aus den van't Hoff-Diagrammen in Abbildung 35 und 36 zu entnehmen, eine hohe Streuung aufweisen, kann tendenziell festgestellt werden, dass die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  mit abnehmender Temperatur sinkt. Die Temperaturabhängigkeit ist dabei nur marginal, so dass eine nahezu thermoneutrale Reaktion zu erwarten ist. Tatsächlich lässt sich eine durchschnittliche Reaktionsenthalpie von  $\Delta H^\circ_{av.} = +6.7 \pm 3.4$  kJ mol<sup>-1</sup> berechnen, die im Gegensatz zu der mit DFT-Methoden<sup>[77]</sup> berechneten Enthalpie von -14.5 kJ mol<sup>-1</sup> geringfügig endothermer Natur ist. Die Reaktionsentropie nimmt einen positiven Wert an und liegt bei  $\Delta S^\circ_{av.} = +27.5 \pm 12.6$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die für  $\Delta S^\circ$  erhaltenen Daten noch nicht vollständig verstanden wurden und weitere Untersuchungen hierzu notwendig sind. Es lässt sich jedoch zur experimentell bestimmten Entropiezunahme die Vermutung formulieren, dass Solvationseffekte bei der Koordination von CN*t*Bu an **33** eine Rolle spielen. Die thermodynamischen Daten für die Koordination von CO an die isoelektronischen 16-Valenzelektronen-Komplexe Chromocen [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr] und Vanadoceniodid [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>VI] liefern dagegen ausschließlich exotherme Reaktionsenthalpien mit negativen Reaktionsentropien und es wurden folgende Werte gefunden:  $\Delta H^\circ = -54.8 \pm 4.2$  kJ mol<sup>-1</sup> und  $\Delta S^\circ = -144.8 \pm 14.2$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> für [( $\eta^5$ -

$\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})\text{I}]^{[100]}$  und  $\Delta H^\circ = -78.7 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\circ = -251.0 \pm 8.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Ausbildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})]^{[101]}$ . Die Ausbildung von Kohlenmonoxid-Addukten bei Metallocenen der Hauptgruppenmetalle bzw. der Lanthanoide des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}(\text{CO})]$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Y}$ ) läuft demgegenüber deutlich weniger exotherm ab. Zum Beispiel ist die Enthalpieänderung für die reversible Reaktion von CO mit Decamethylcalcioen  $\Delta H^\circ = -17.1 \pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta S^\circ = -85.2 \pm 6.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).<sup>[102]</sup> Im Rahmen dieser Arbeiten wurden jedoch keine thermodynamischen Daten der Koordination von Isocyaniden an  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}]$  erhalten.<sup>[98]</sup> Für die irreversible Koordination von *tert*-Butylisocyanid an das dimere  $[\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\text{Cl}]_2$  dagegen wurde mit Hilfe von kalorimetrischen Messungen eine vergleichsweise stark exotherme Reaktion beobachtet ( $\Delta H^\circ = -140.2 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE), die den Energieaufwand zur Abspaltung des Isocyanides quantifiziert, wurde in  $[\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(\text{CN}i\text{Bu})]$  auf mindestens  $177.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt.<sup>[103]</sup> Ähnliche Werte werden für die Stärke der Molybdän-Isocyanid-Bindung gefunden, die mit Hilfe von CO-Isocyanid-Ligandenaustausch-Reaktionen an  $[\text{L}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$  bestimmt wurden.<sup>[104]</sup> Die hier in ersten Experimenten abgeschätzten thermodynamischen Daten der Reaktion von **33** mit  $\text{CN}i\text{Bu}$  verdeutlichen, dass die Wechselwirkung des Liganden mit dem Metallzentrum schwach ausgeprägt ist und dass die Koordination an das Metallzentrum in **33** im Gegensatz zu bekannten CO- bzw. CNR-Addukten nahezu thermoneutral abläuft.

#### 2.3.4 Reaktion von **33** mit Phosphanen und Carbenen

Neben der Koordination von CO und Isocyaniden wurde darüber hinaus die Reaktivität von **33** gegenüber weiteren  $2e^-$ -Donoren wie Trimethylphosphan ( $\text{PMe}_3$ ) untersucht. Entsprechende  $\text{PMe}_3$ -Addukte sind sowohl von typischen Ti(II)- als auch von Ti(IV)-Derivaten beschrieben worden.<sup>[105]</sup> Darüber hinaus ist für den zu **33** isolobal zu betrachtenden 16-Valenzelektronen-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}]$  die Ausbildung eines stabilen Adduktes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PMe}_3)]$  beobachtet worden.<sup>[106]</sup> In ersten Experimenten wurde **33** mit einer substöchiometrischen Menge  $\text{PMe}_3$  in  $d^6$ -Benzol versetzt und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnten jedoch nur die Ausgangsverbindung **33** und das Methylsignal des freien, unkoordinierten Trimethylphosphan beobachtet werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein intensives Signal bei  $\delta = -61.6 \text{ ppm}$ , das gegenüber dem freien Phosphan nicht verschoben ist. Da das Signal

verbreitert vorliegt, wurde zunächst vermutet, dass auch hier ein schneller Austausch des Liganden mit Bezug zur NMR-Zeitskala stattfindet. Jedoch ergaben auch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Tieftemperaturmessungen der Reaktionsmischung bis  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  keine Hinweise auf die Koordination des Phosphan-Liganden an **33**. Im Gegensatz dazu ist bereits bekannt, dass der homologe Cycloheptatrienyl-Indenyl-Zirkonium-Sandwich-Komplex  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Zr}]$  (**41**) die reversible Koordination von  $\text{PMe}_3$  zulässt.<sup>[107]</sup> Strukturell charakterisiert wurde im Zuge dieser Arbeiten lediglich das dppe-Addukt des Hafnium-Derivates  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Hf}]$ , bei dem der Chelat-Ligand zwei Sandwicheinheiten miteinander verbrückt.

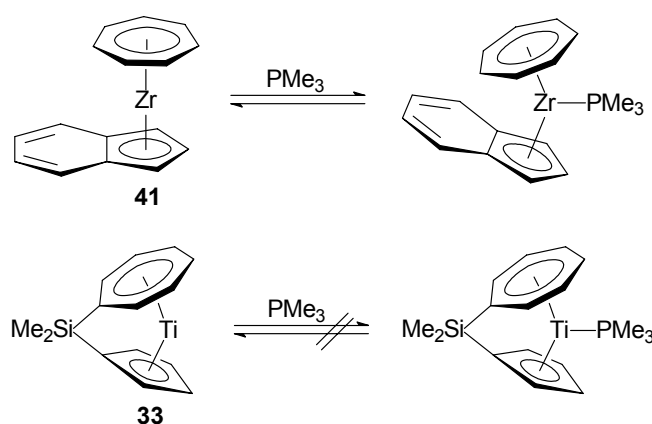


Abb. 37: Untersuchungen zur Koordination von  $\text{PMe}_3$  an **41** und **33**

Bekannt für ihre ausgeprägte Donorfähigkeit sind die Imidazolin-2-ylidene. Solche Carben-Liganden sind analog zu Phosphanen ebenfalls neutrale Zweielektronendonoren, die als starke  $\sigma$ -Donoren und vergleichsweise schwache  $\pi$ -Akzeptoren fungieren können. Somit sollte neben der Koordination von CO und CNR auch die Möglichkeit bestehen, N-heterocyclische Carbene (NHCs) an das Metallzentrum zu koordinieren und anhand spektroskopischer Daten die Stärke der Carben-Titan-Bindung zu diskutieren. Für eine  $\pi$ -Rückbindungs-Wechselwirkung vom Metall- zum Carbenkohlenstoffatom muss aufgrund der Orbitalorientierung des  $p_\pi$ -Orbitals des N-heterocyclischen Carbens die Koordination des Liganden mit Bezug zur NHC-Ringebene rechtwinklig zur  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Ebene erfolgen. THF-Lösungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden und 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden wurden mit Lösungen von **33** in THF bei Raumtemperatur versetzt. Der Farbumschlag, der bei der Reaktion von **33** mit CNR beobachtet wurde, konnte jedoch bei diesen Umsetzungen nicht festgestellt werden. Auch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsmischungen ergaben keine Hinweise auf die erfolgte Koordination der Carben-Liganden. Es wurde vermutet, dass der sterische Anspruch der am

Stickstoff gebundenen Substituenten zu hoch ist, um eine Koordination an das Metallzentrum zu ermöglichen. In einem weiteren Experiment wurde daraufhin das weniger sterisch anspruchsvolle 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden mit **33** in THF zur Reaktion gebracht. Sofort nach Zugabe des Carbens zur Lösung von **33** konnte ein Farbumschlag von blau nach braun beobachtet werden und das Addukt **33-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub>** wurde nach Kristallisation aus THF mit nahezu quantitativer Ausbeute in Form eines braunen kristallinen Feststoffes erhalten (Abbildung 37).

Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes in d<sup>6</sup>-Benzol lieferte wiederum das für die Koordination von Liganden an **33** typische Aufspaltungsmuster der Sieben- und der Fünfringprotonenresonanzen im Integralverhältnis 2:2:2:2:2. Während die  $\beta$ - und die  $\alpha$ -Protonen des Siebenrings und die  $\alpha$ -Protonen des Fünfrings im Vergleich zu **33** mit  $\delta(\beta\text{-C}_7\text{H}_6) = 5.94$  ppm und  $\delta(\alpha\text{-C}_7\text{H}_6) = 4.97$  ppm bzw.  $\delta(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4) = 4.42$  ppm lediglich geringfügig verschoben sind [**33**:  $\delta(\beta\text{-C}_7\text{H}_6) = 5.89$  ppm und  $\delta(\alpha\text{-C}_7\text{H}_6) = 4.75$  ppm bzw.  $\delta(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4) = 4.87$  ppm], erfahren die  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ -Resonanz mit 4.47 vs. 5.98 ppm und die  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ -Resonanz mit 5.69 ppm vs. 4.87 ppm die größte Verschiebung. Für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen N1 und N3 sowie an den Kohlenstoffatomen C3 und C4 wird im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum jeweils nur ein Signalsatz beobachtet, was auf die horizontale Konformation des Liganden schließen lässt (Abbildung 38).

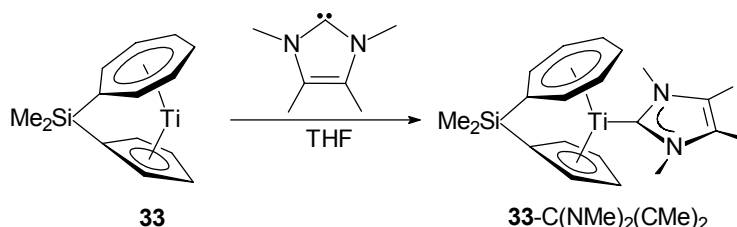


Abb. 38: Reaktion von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **33-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub>** in d<sup>6</sup>-Benzol zeigt drei Resonanzen der CH-Siebenringkohlenstoffatome bei 94.8 ( $\beta$ - oder  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 92.1 ( $\beta$ - oder  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ) und 88.7 ppm ( $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ). Die CH-Kohlenstoffresonanzen des Fünfrings sind dagegen entschirmt bei 100.8 und 96.9 ppm zu finden. Die Resonanzen der an die Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Brücke gebundenen Kohlenstoffatome liegen bei 66.2 ppm (*ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) und bei 88.9 ppm (*ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) und somit im Vergleich zu **33** beide im tieferen Feld [61.6 (*ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) und 83.6 ppm (*ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) in **33**]. Die Carben-Kohlenstoffresonanz in **33-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub>** wird bei 190.0 ppm beobachtet und ist somit im Vergleich zum unkoordinierten Carben [ $\delta(\text{C}2) = 212.7$  ppm]<sup>[108]</sup> hochfeldverschoben. Im Vergleich dazu findet man in typischen Ti(IV)-Carben-Komplexen

die Resonanz des C2-Kohlenstoffatoms im höheren Feld. Für die *trans*-koordinierten Biscarben-Komplexe  $[\text{TiCl}_4\{\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2\}_2]$  und  $[\text{TiCl}_4\{\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2\}_2]$  beispielsweise treten die Carben-Kohlenstoffatome bei 186.7 ppm bzw. 180.7 ppm in Resonanz.<sup>[109,110]</sup> Im kationischen Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{N}i\text{Pr})_2(\text{CH})_2)]^+[\text{BPh}_4]^-$  dagegen wird die Resonanz des C2-Kohlenstoffatoms mit 178.2 ppm bei noch höherem Feld beobachtet.<sup>[111]</sup> Die Carben-Kohlenstoff-Resonanz des Ti(II)-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})(\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2)]$  wird stärker entschirmt bei 200.0 ppm gefunden.<sup>[112]</sup>

Zur strukturellen Charakterisierung des Komplexes wurden Einkristalle durch Kühlen einer gesättigten THF-Lösung erhalten, die mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht wurden. Eine vollständige Strukturverfeinerung konnte jedoch nicht vorgenommen werden, so dass die röntgenographisch erhaltenen Daten lediglich die Konnektivität des Moleküls verdeutlichen können. Abbildung 39 zeigt die PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von **33**- $\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2$ .

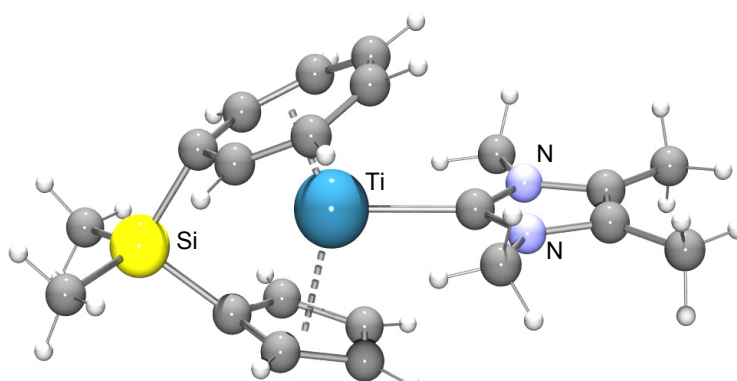


Abb. 39: PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von **33**- $\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2$

Wie auch schon aus den NMR-spektroskopischen Daten abgelesen werden konnte, verdeutlichen die röntgenographisch erhaltenen Daten, dass der Carben-Ligand in **33**- $\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2$  mit seiner Ringebene parallel zur  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Ebene ausgerichtet ist und in dieser Verbindung somit als reiner  $\sigma$ -Donor fungiert. Diese Konformation wurde ebenfalls im Ti(II)-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})(\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2)]$ <sup>[113]</sup> und im bereits beschriebenen kationischen Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{N}i\text{Pr})_2(\text{CH})_2)]^+[\text{BPh}_4]^-$ <sup>[111]</sup> gefunden.

### 2.3.5 Dynamische NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden

Im vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, dass die Umsetzung von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden zur Ausbildung eines stabilen Adduktes führt. Dennoch verdeutlichen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Carben und dem Titanzentrum. Es wurde vermutet, dass auch hier ein schneller Austausch mit Bezug zur NMR-Zeitskala stattfindet. Somit sollten sich analog zu den Untersuchungen der Reaktion von **33** mit  $\text{CN}t\text{Bu}$  mit Hilfe von dynamischen NMR-Studien thermodynamische Parameter über die Austauschreaktion  $\mathbf{33} + \text{L} \rightleftharpoons \mathbf{33}\text{-L}$  [ $\text{L} = \text{C}(\text{NMe})_2\text{-(CMe)}_2$ ] erhalten lassen. In ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde **33** mit 0.5 Äquivalenten 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden versetzt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in  $d^8$ -Toluol zeigt bei 20 °C zwei stark verbreiterte Resonanzen bei 4.77 und 5.88 ppm, die durch sukzessives Erwärmen auf 100 °C in das für Addukte von **33** bekannte Aufspaltungsmuster der Sieben- und Fünfringprotonen-Resonanzen separieren, wobei nur jeweils ein Signalsatz beobachtet wird (Abbildung 40). Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind bei Raumtemperatur zunächst nur zwei verbreiterte Signale bei 100.4 und 87.8 ppm zu beobachten, die sich bei 100 °C in fünf Signale der CH-Kohlenstoffatome separieren.

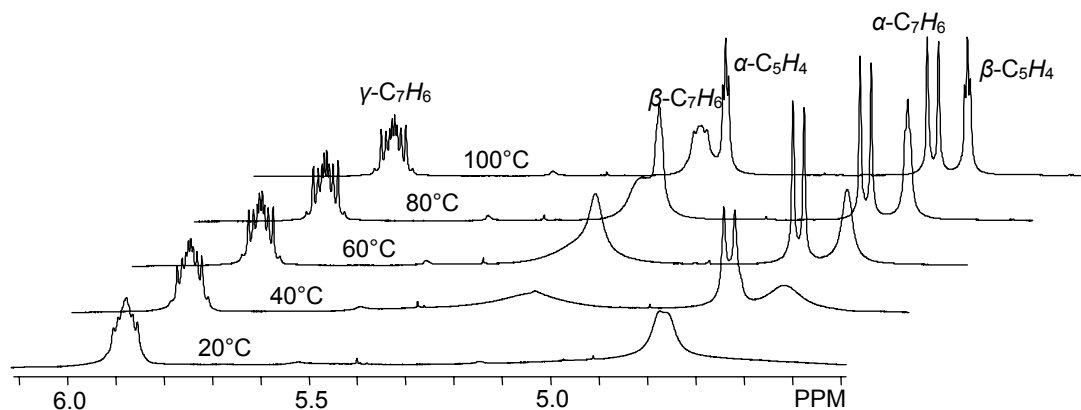


Abb. 40: Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung von **33** und 0.5 Äquivalenten 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden bei Temperaturen bei 20 – 100 °C in  $d^8$ -Toluol

Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren geht somit hervor, dass bei Reaktion von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden ebenfalls ein auf die NMR-Zeitskala bezogener schneller Austausch des Liganden vorliegt. Im Gegensatz zur Reaktion von **33** mit  $\text{CN}t\text{Bu}$  liegt in diesem Fall der Koaleszenzpunkt jedoch nahe der Raumtemperatur. Auch hier sollten sich durch die NMR-spektroskopische Untersuchung der Titration von **33** mit 1,3,4,5-

Tetramethylimidazolin-2-yliden oberhalb der Koaleszenztemperatur die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  aus der Auftragung von  $\Delta\delta^{-1}$  gegen  $[\text{Carben}]^{-1}$  und mit der Temperaturabhängigkeit von  $K_C$  aus den van't Hoff-Diagrammen thermodynamische Daten für die Reaktion  $\mathbf{33} + \text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2 \rightleftharpoons \mathbf{33}\text{-C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2$  erhalten lassen. Dazu wurde eine  $d^8$ -Toluol-Lösung von  $\mathbf{33}$  mit 20 bis 120 mol-% 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden versetzt und die Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen- und der Kohlenstoffresonanzen NMR-spektroskopisch im Temperaturbereich von 65 bis 105 °C verfolgt. In Abbildung 41 ist die von der Carben-Konzentration abhängige Verschiebung der Protonenresonanzen des Sieben- und des Fünfrings bei 65 °C in einem Diagramm dargestellt. Ersichtlich wird hieraus, dass die  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$  und die  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ -Resonanzen von 4.69 ppm nach 4.78 ppm bzw. von 5.88 ppm nach 5.79 ppm verschoben werden und somit eine deutlich geringere Verschiebung erfahren als die  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ - (von 5.81 bis 4.37 ppm),  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ - (4.86 bis 4.32 ppm) und die  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ -Resonanzen (von 4.86 nach 5.53 ppm).

Abbildung 41 zeigt den Verlauf der Kohlenstoffresonanzverschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration des Carbens in der Reaktionsmischung bei 65 °C. Auch hier wird deutlich, dass die  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ -,  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ - und die  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ -Resonanzen mit zunehmender Carbenkonzentration signifikanter verschoben werden als die  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ - und  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ -Resonanzen. Dabei erfahren die  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ - und die  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ -Resonanzen eine Hochfeldverschiebung von 100.8 nach 92.8 ppm bzw. 100.6 nach 96.9 ppm. Tieffeldverschoben dagegen werden die  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ -,  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ - und die  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ -Resonanzen von 100.1 nach 100.6 ppm, von 89.3 nach 94.5 ppm bzw. von 87.3 nach 88.4 ppm.

Aus den Benesi-Hildebrandt-Diagrammen der Auftragung von  $\Delta\delta^{-1}$  gegen  $[\text{Carben}]^{-1}$  kann ebenfalls, wie auch schon aus der Titration mit *tert*-Butylisocyanid bekannt, aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der linearen Regression der Datenpunkte die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  für den Austausch bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden (siehe dazu auch Kapitel 2.3.3). Tabelle 3 zeigt zusammenfassend die berechneten Gleichgewichtskonstanten und die thermodynamischen Parameter der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Datenpunkte, die aus den van't Hoff-Diagrammen bestimmt wurden.



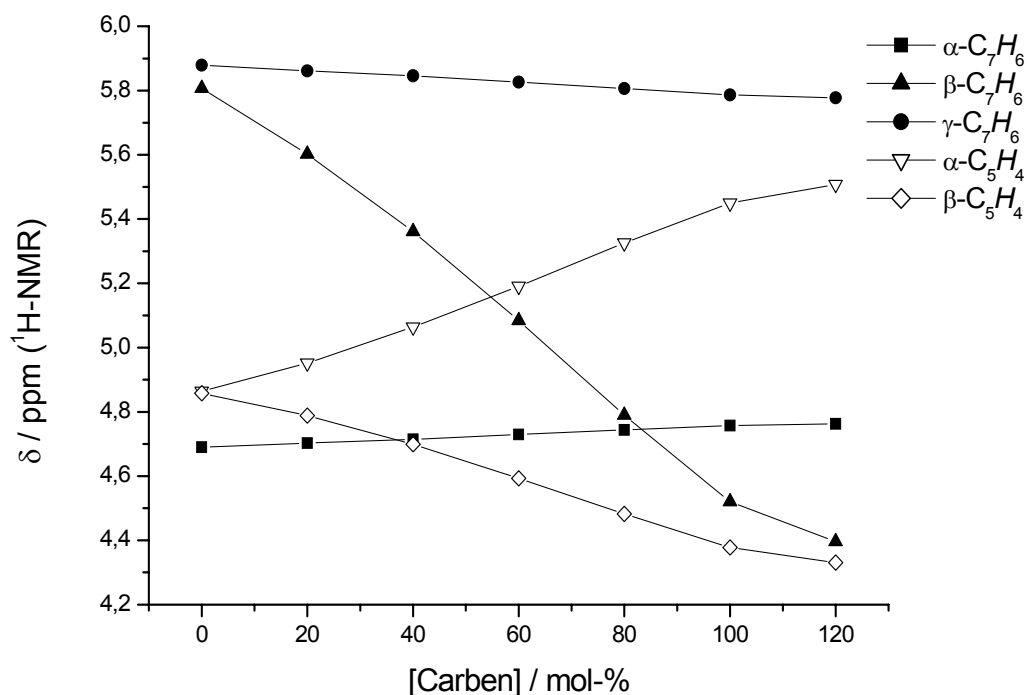


Abb. 41: Verschiebung der Protonenresonanzen bei der NMR-Titration von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in  $d^8$ -Toluol bei 65 °C

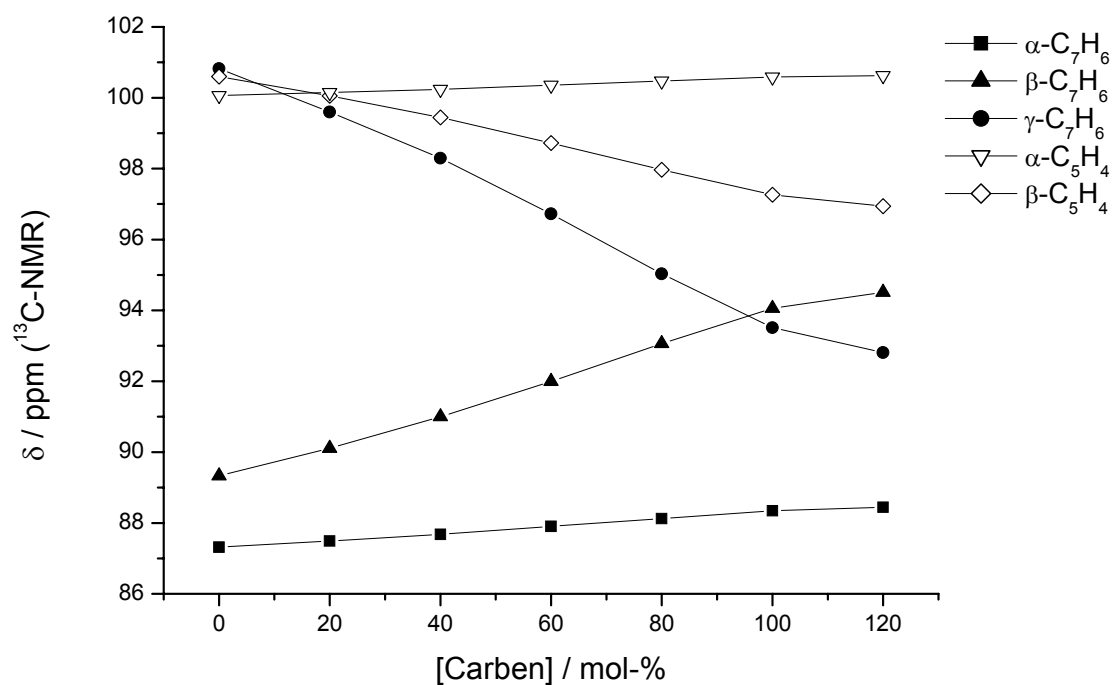


Abb. 42: Verschiebung der Kohlenstoffresonanzen bei der NMR-Titration von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in  $d^8$ -Toluol bei 65 °C

Tabelle 3: Gleichgewichtskonstanten  $K_C$  und thermodynamische Parameter der Reaktion von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden

<sup>1</sup> H-NMR	$\alpha$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\beta$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\gamma$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\alpha$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	$\beta$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>
$K_C$ (338 K) [M <sup>-1</sup> ]	18.3 ± 6.5	12.2 ± 3.6	13.7 ± 4.1	13.1 ± 4.3	12.6 ± 4.1
$K_C$ (348 K) [M <sup>-1</sup> ]	16.9 ± 4.9	9.82 ± 3.5	13.3 ± 3.9	13.0 ± 3.9	12.5 ± 3.9
$K_C$ (358 K) [M <sup>-1</sup> ]	19.4 ± 4.7	12.9 ± 3.8	13.1 ± 3.7	13.0 ± 3.8	12.6 ± 3.7
$K_C$ (368 K) [M <sup>-1</sup> ]	16.6 ± 4.5	12.2 ± 3.3	13.0 ± 3.3	13.2 ± 3.2	12.5 ± 3.3
$K_C$ (378 K) [M <sup>-1</sup> ]	22.5 ± 4.4	13.3 ± 3.0	12.9 ± 2.9	13.0 ± 2.9	12.7 ± 3.0
$\Delta H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	4.0 ± 4.1	3.9 ± 4.0	-1.5 ± 0.3	0.7 ± 0.2	0.1 ± 0.2
$\Delta S^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	35.6 ± 11.5	31.7 ± 11.2	17.2 ± 1.0	21.5 ± 0.7	21.4 ± 0.5
$\Delta G^\circ$ (298 K) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-6.6 ± 8.9	-5.5 ± 7.5	-6.6 ± 1.1	-6.4 ± 22.8	-6.3 ± 11.3

<sup>13</sup> C-NMR	$\alpha$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\beta$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\gamma$ -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	$\alpha$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	$\beta$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>
$K_C$ (338 K) [M <sup>-1</sup> ]	13.2 ± 4.2	13.4 ± 4.1	13.5 ± 4.1	12.5 ± 4.0	12.4 ± 4.1
$K_C$ (348 K) [M <sup>-1</sup> ]	13.2 ± 4.1	13.2 ± 3.9	13.4 ± 3.9	12.6 ± 3.7	13.0 ± 3.9
$K_C$ (358 K) [M <sup>-1</sup> ]	13.2 ± 3.7	13.0 ± 3.6	13.1 ± 3.6	12.4 ± 3.3	13.1 ± 3.6
$K_C$ (368 K) [M <sup>-1</sup> ]	13.1 ± 3.4	12.9 ± 3.3	13.0 ± 3.3	12.1 ± 3.1	12.9 ± 3.2
$K_C$ (378 K) [M <sup>-1</sup> ]	12.4 ± 2.9	12.8 ± 2.9	12.9 ± 2.8	11.8 ± 2.7	13.0 ± 2.8
$\Delta H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-1.4 ± 0.7	-1.2 ± 0.1	-1.2 ± 0.1	-1.7 ± 0.4	0.8 ± 0.6
$\Delta S^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	17.4 ± 2.1	18.1 ± 0.4	17.9 ± 0.3	16.2 ± 1.2	23.4 ± 1.7
$\Delta G^\circ$ (298 K) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-6.6 ± 2.7	-6.6 ± 0.7	-6.6 ± 0.5	-6.5 ± 1.2	-6.2 ± 5.5
$\Delta H^\circ_{av.}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>+1.3 ± 1.1</b>				
$\Delta S^\circ_{av.}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>+22.0 ± 3.1</b>				
$\Delta G^\circ_{av.}$ (298 K) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>-6.4 ± 6.2</b>				

Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, dass die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  mit Variation der Temperatur nahezu unverändert bleibt, was mit einer lediglich geringfügigen Änderung der Reaktionsenthalpie einhergehen sollte. Tatsächlich kann eine durchschnittliche Reaktionsenthalpie von  $\Delta H^\circ_{av.} = +1.3 \pm 1.1$  kJ mol<sup>-1</sup> berechnet werden, die verdeutlicht, dass die Reaktion von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden ebenfalls nahezu thermoneutral abläuft (siehe oben). Der Vergleich mit der Enthalpie der Reaktion von **33** mit CN*t*Bu ( $\Delta H^\circ_{av.} = +6.7 \pm 3.4$  kJ mol<sup>-1</sup>) zeigt, dass die Reaktion mit dem Carben-Liganden zur Ausbildung eines stabileren Adduktes führt. Dieser Trend kann ebenfalls bei den per DFT-Methoden<sup>[77]</sup> berechneten Reaktionsenthalpien der Koordination von CN*t*Bu bzw. 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden an **33** festgestellt werden. Im Gegensatz zu den experimentellen Daten liefern die theoretischen Berechnungen jedoch exotherme Werte (-27.8 kJ mol<sup>-1</sup> für die Ausbildung von **33**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> und -14.5 kJ mol<sup>-1</sup> für die Ausbildung von **33**-CN*t*Bu). Die Änderung der Reaktionsentropie ist mit  $\Delta S^\circ_{av.} = +22.0 \pm 3.1$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> in der gleichen Größenordnung wie für die Reaktion zu **33**-CN*t*Bu. Auch hier muss jedoch bemerkt werden, dass die gefundenen Werte für  $\Delta S^\circ_{av.}$  nicht in Übereinstimmung mit den erwarteten Daten sind (siehe oben) und mutmaßlich auf Solvatationseffekte zurückgeführt werden können. Detailliertere Betrachtungen sind in diesem Zusammenhang in Zukunft notwendig. Die experimentell ermittelte freie Standardenthalpie der Ausbildung von **33**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> zeigt, dass die Reaktion im Vergleich zur Ausbildung von **33**-CN*t*Bu

ausgeprägter exergonisch ist und die freie Standardenthalpie wird zu  $\Delta G_{av}^{\circ} = -6.4 \pm 6.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Leider konnten aus der aktuellen Fachliteratur keine experimentell ermittelten thermodynamischen Daten für die Koordination von Carben-Liganden an Übergangsmetallzentren gewonnen werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte DFT-Rechnung zur Koordination von 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden an  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}]$  (siehe weiter unten im Kapitel 2.6.4) lieferte jedoch eine exotherme Reaktionsenthalpie von  $-56.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die erhaltenen thermodynamischen Parameter eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Carben-Liganden und dem Metallzentrum in **33** verdeutlichen.

### 2.3.6 Untersuchungen zur Reaktivität von **33** gegenüber Alkinen und Halogeniden

In Kapitel 2.2 wurde die prinzipielle Möglichkeit beschrieben, **33** mit geeigneten Substraten im Sinne einer oxidativen Addition am Metallzentrum zu funktionalisieren. Dabei könnte der Siebenring-Ligand von seinem  $\eta^7$ -Bindungsmodus auf eine pentadienylartige  $\eta^5$ -Koordination wechseln, wodurch eine zum  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(II)}]$  analoge Folgechemie möglich werden könnte. Die Koordination von Alkinen an ein Metallzentrum der Gruppe 4 ist beispielsweise für das Titanocen beschrieben worden. Ausgehend von Titanocendichlorid kann das Metallzentrum mit Magnesium in Anwesenheit von Alkinen wie das Bis(trimethylsilyl)acetylen reduziert werden und es resultiert der stabilisierte Ti(II)-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ .<sup>[114]</sup> In Analogie dazu wurde **33** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen und darüber hinaus mit Diphenylacetylen in THF umgesetzt und die Reaktionsmischung nach 12 h Reaktionsdauer bei erhöhter Temperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte jedoch lediglich die charakteristischen Signale von **33** und den freien Acetylen-Substraten. Eine Koordination der Alkine konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Darüberhinaus wurde in weiteren Experimenten Versuche unternommen, Halogene wie  $\text{Br}_2$  und  $\text{I}_2$  im Sinne einer oxidativen Addition an das Metallzentrum in **33** zu koordinieren. Die Umsetzung von **33** mit  $\text{Br}_2$  bei tiefen Temperaturen in THF führte zunächst zu einem Farbumschlag von blau nach braun. Das nach Extraktion NMR-spektroskopisch untersuchte Rohprodukt ergab jedoch keine Hinweise auf eine erfolgte Addition an das Titanzentrum. Vielmehr zeigten die NMR-Spektren nicht interpretierbare Zersetzungsprodukte von **33**. Ebenfalls erfolglos blieben die Versuche, Iod oxidativ an das Metallzentrum zu addieren. Auch in diesem Fall wurde eine

äquimolare Menge  $I_2$  in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von **33** in THF getropft und das Rohprodukt nach 14-stündiger Reaktionsdauer NMR-spektroskopisch untersucht. Jedoch blieben auch hier die spektroskopischen Untersuchungen ohne Ergebnis und das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden. Weitere Untersuchungen sind hierzu notwendig, die die Variation der Reaktionsbedingungen und der verwendeten Substrate beinhalten sollten. Beispielsweise könnten Hochdruck-NMR-Untersuchungen unter einer Wasserstoff-Atmosphäre Aufschlüsse über die Möglichkeit der oxidativen Addition von  $H_2$  unter Ausbildung eines Dihydridkomplexes  $[Me_2Si(\eta^5-C_7H_6)(\eta^5-C_5H_4)TiH_2]$  liefern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden derartige Untersuchungen nicht vorgenommen und werden Bestandteil zukünftiger Studien sein.

## 2.4 Reaktivität der Brückenfunktion in *ansa*-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen der Gruppe 4

### 2.4.1 Thermische ringöffnende Polymerisation

Im einleitenden Teil der Dissertation wurde die Substanzklasse der Ferrocenophane vorgestellt und beschrieben, dass diese hoch gespannten Verbindungen ideale Ausgangsmaterialien für die Synthese von Metallopolymeren des Typs  $[\text{R}_2\text{E}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]_n$  sind. Dabei wird die Spannung in der Brücke als Triebkraft ausgenutzt, die Sandwicheinheiten durch Bindungsbruch einer Ring-Heteroatom-Bindung im Sinne einer ringöffnenden Polymerisationsreaktion (ROP) miteinander zu verknüpfen.<sup>[47]</sup> Die so erhaltenen neuen Polymere zeigen zum Teil interessante physikalische und elektrochemische Eigenschaften und lassen sich zur gezielten Synthese von neuen Materialien heranziehen.<sup>[115]</sup> Durch Variation des verbrückenden Heteroatoms E und der Substituenten R am Heteroatom bietet sich eine gezielte Manipulation der Eigenschaften der resultierenden Polymetallocenyle. Im Rahmen der Untersuchungen zur Polymerisation von [1]Ferrocenophanen ist es *MANNERS ET AL.* erstmalig gelungen, das [1]Silaferrocenophan, das eine Dimethylsilyl-Einheit als verbrückende Funktion trägt, bei 130 °C thermisch zu Poly(ferrocenylsilan) zu polymerisieren. Die resultierenden makromolekularen Strukturen zeichnen sich durch ungewöhnlich hohe Molekulargewichte ( $M_w$ :  $5.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_n$ :  $3.4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) aus.<sup>[48]</sup>

Die Möglichkeit der Polymerisation von Metallocenophanen ist nicht nur auf die Substanzklasse der [1]Ferrocenophane beschränkt,<sup>[71]</sup> auch wenn diese aufgrund der guten Zugänglichkeit am weitaus intensivsten untersucht wurde. In Analogie zur thermischen ringöffnenden Polymerisation (TROP) von Ferrocenophanen wurden Verbindung **33** und **34** im Rahmen der Arbeit betreffs ihrer Polymersationseigenschaften untersucht. Die im Kapitel 2.2.1 angeführte Strukturdiskussion verdeutlichte, dass **33** und **34** aufgrund der im Vergleich zu anderen verbrückten *ansa*-Metallocenen stärkeren Verkipfung der carbocyclischen Liganden und somit induzierten Spannung in den Molekülen ebenfalls die Möglichkeit bieten sollten, metallhaltige Polymere mit dem Strukturtyp  $[\text{Me}_2\text{E}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ti}]_n$  zu synthetisieren. In ersten Versuchen wurden dem Protokoll für die thermische ringöffnende Polymerisation von Ferrocenophanen folgend Verbindungen **33** und **34** in einem evakuierten Schlenkrohr ohne Lösungsmittel vorsichtig erwärmt. Ab einer Temperatur von ca. 150 °C konnte eine Zunahme der Viskosität der gerührten blauen Feststoffe beobachtet werden, bis schließlich bei weiterer Temperaturerhöhung grünliche polymere Substanzen resultierten. Die

erhaltenen Poly(troctenylsilane) wurden mit Dichlormethan extrahiert, in Hexan gefällt und durch Filtration isoliert. Sie zeichnen sich durch schlechte Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmittel aus und zersetzen sich im Vergleich zu **19** schnell in Anwesenheit von Luftsauerstoff unter Ausbildung von Titanoxid. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der hellgrünen Feststoffe verdeutlicht die Ausbildung von **42** bzw. **43**. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $d^6$ -Benzol zeigen zwei stark verbreiterte Signale bei ca. 5.5 und 5.1 ppm, die den Sieben- bzw. den Fünfringprotonen zugeordnet werden können. Das ebenfalls verbreiterte Signal bei 0.46 ppm bzw. 0.52 ppm kann den Protonen der am verbrückenden Heteroatom gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden.

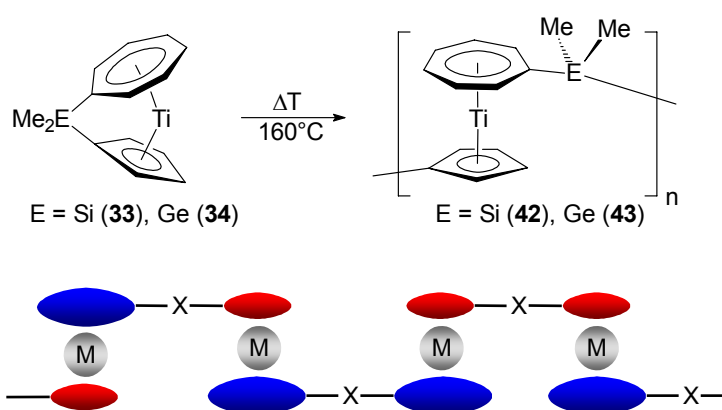


Abb. 43: Thermische ringöffnende Polymerisation von **33** und **34** (oben) und mögliche Verknüpfungsmuster (unten)

Auch wenn die NMR-spektroskopische Untersuchung die Umsetzung von **33** bzw. **34** zu **42** bzw. **43** verdeutlicht, kann aufgrund der breiten Signale in den NMR-Spektren geschlossen werden, dass verschieden strukturierte Reaktionsprodukte entstanden sind. Im Gegensatz zur Polymerisation von [1]Ferrocenophanen, bei der nur ein Verknüpfungsmuster ( $\text{Cp-ER}_2\text{-Cp}$ ) möglich ist, kann die Polymerisation von **33** bzw. **34** unter Si-*ipso*-C-Bindungsbruch sowohl am Sieben- als auch am Fünfring erfolgen. Daraus resultieren Polymere, die sowohl Siebenring-Siebenring-, Fünfring-Fünfring- als auch Siebenring-Fünfring-Verknüpfung aufweisen können (Abbildung 43 unten). Leider konnte aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der erhaltenen Polymere keine Molekulargewichtsbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie durchgeführt werden.

Die Energie, die bei der Polymerisation von gespannten Metallocenophanen frei wird, kann mit Hilfe der „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC) abgeschätzt werden. Abbildung 44 zeigt das Thermogramm der DSC-Messung von **33**. Bei ca.  $156^\circ\text{C}$  kann ein endothermer Vorgang beobachtet werden, der auf den Schmelzprozess von **33** zurückzuführen

ist. Sukzessives Erhöhen der Temperatur führt zur Detektion einer ausgeprägten Exothermie, die ihr Maximum bei 165 °C erreicht. Dieser Peak wird ebenfalls bei DSC-Messungen an Ferrocenophanen beobachtet und kann auf die bei der Polymerisation abgegebene Reaktionswärme zurückgeführt werden. Durch Integration des Signals kann bei entsprechender Kalibration des Gerätes die bei der Polymerisation abgegebene Energie quantifiziert werden, die sich für **33** zu ca. 45 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet und für **34** mit 44 kJ mol<sup>-1</sup> unsignifikant geringer ist. Im vergleichbaren [Me<sub>2</sub>Si(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe] (**13**) wird dagegen die Polymerisation bei 130 °C beobachtet und die Integration des exothermen Signals liefert eine Polymerisationsenthalpie von ca. 80 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[116]</sup> Da **33** bzw. **34** im Vergleich zu **13** stärker gespannte Moleküle sind, wird jedoch eine deutlich höhere Polymerisationswärme erwartet. Wie aus den DSC-Messungen ersichtlich wird, findet der Schmelz- und der Polymerisationsprozess ungefähr im selben Temperaturbereich statt. Daraus resultierend führt die Integration des Signals vermutlich zur Berechnung einer geringeren Polymerisationswärme als aus den strukturellen Daten von **33** und **34** erwartet wurde.

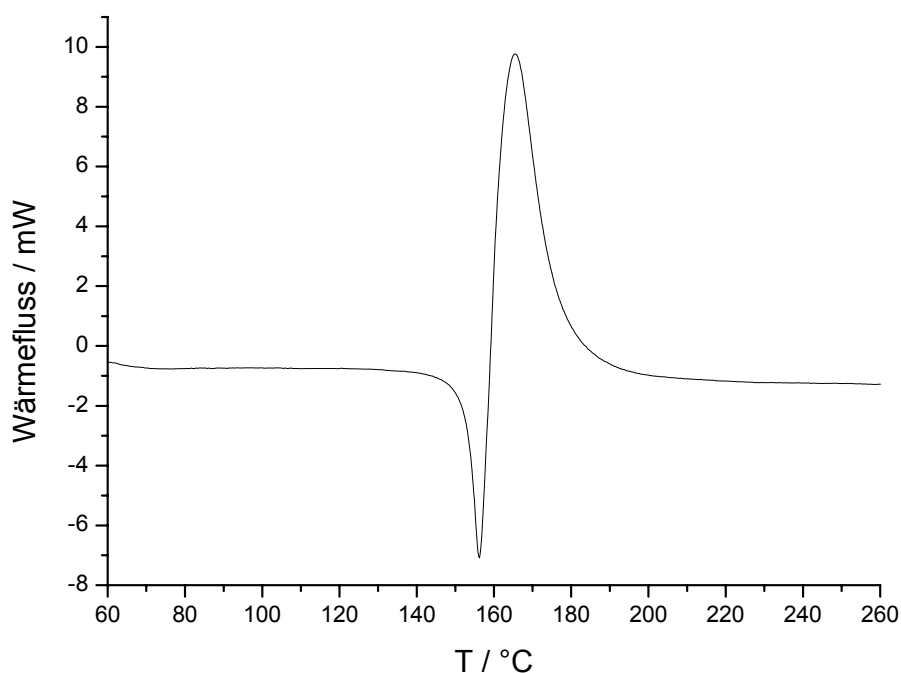


Abb. 44: DSC-Thermogramm von **33** im Temperaturbereich von 60 bis 260 °C; Heizrate 5K/min

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Polymerisation der *ansa*-Cht-Cp-Komplexe **33** und **34** prinzipiell durch die thermische ROP möglich ist, die jedoch zu ungleichmäßig strukturierten Polymeren führt. Alternativ sind solche Polymere mit metallorganischen Sandwicheinheiten in der Polymerkette auch durch die

übergangsmetallkatalysierte ROP zugänglich, womit sich der folgende Abschnitt der Dissertation beschäftigt.

#### 2.4.2 Übergangsmetallkatalysierte ringöffnende Polymerisation

Neben der thermischen ringöffnenden Polymerisation (TROP) stark gespannter *ansa*-Metallocene, die im vorangegangenen Kapitel auch für **33** und **34** beschrieben werden konnte, ist die übergangsmetallkatalysierte ringöffnende Polymerisation von Metallocenophanen bekannt, die sich im Gegensatz zur TROP unter wesentlich mildereren Reaktionsbedingungen durchführen lässt. Erstmalig am Beispiel der silicium- und germaniumverbrückten [1]Ferrocenophane **13a** und **13b** beschrieben, konnten diese Verbindungen mit katalytischen Mengen später Übergangsmetall-Verbindungen wie  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  aber auch mit  $\text{Pt}(0)$ -Verbindung wie  $\text{Pt}(\text{COD})_2$  nahezu quantitativ innerhalb von 30 min in die entsprechenden Poly(ferrocenylsilane) bzw. Poly(ferrocenylgermane) transformiert werden.<sup>[117,118]</sup> Dabei wurden auch mit dieser Methode sehr hohe Molekülmassen ( $M_w = \sim 10^5 - 10^6$ ) und gute Polydispersitäten erhalten. Im Zuge der Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten ROP konnte nachgewiesen werden, dass der erste Schritt der Katalyse die oxidative Addition des Übergangsmetallfragmentes in die Si-*ipso*-C-Bindung des Ferrocenophans ist.<sup>[119]</sup> Bei der äquimolaren Umsetzung der  $\text{Pt}(0)$ -Vorstufe  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  mit **13a** konnte sogar der Präkatalysator [2]Platinasilaferrocenophan (**44**) isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden (Abbildung 45).<sup>[120,121]</sup>

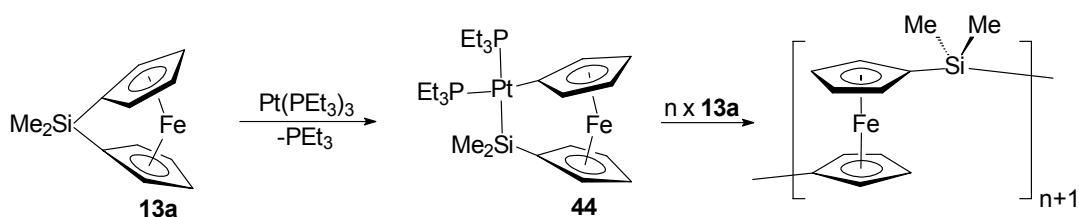


Abb. 45: Übergangsmetallkatalysierte Ringöffnungspolymerisation von [1]Silaferrocenophan

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde in Analogie zur ROP von **13a** die Möglichkeit der übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von **33** näher betrachtet. Dazu wurde zunächst versucht, ein zu **44** analoges Platin-Insertionsprodukt von **33** zu isolieren, das als Präkatalysator für die ROP von **33** verwendet werden könnte. Bei der Umsetzung von **33** mit  $\text{Pt}(0)$ -Verbindungen ist insbesondere von Interesse, ob die Insertion in die Si-*ipso*-C-Bindung des Siebenrings oder des Fünfrings erfolgt. Aus der Strukturdiskussion in Kapitel 2.2.1 kann entnommen werden, dass der Winkel  $\beta$ , der den Winkel zwischen der Si-C-



Bindung und der Ringebene der Liganden angibt, am Siebenring-*ipso*-Kohlenstoffatom mit  $42.3^\circ$  den größten Wert annimmt und somit die am stärksten gespannte Stelle im Molekül hier lokalisiert ist. Die Insertion des Pt(0)-Fragmentes wird dementsprechend an dieser Stelle vermutet. Dem Protokoll zur Synthese von [2]Platinasilaferrocenophan (**44**) folgend, wurde **33** mit einer äquimolaren Menge Tris(triethylphosphan)platin(0) in Toluol umgesetzt (Abbildung 46). Dazu wurde eine gerührte Lösung der Pt(0)-Verbindung tropfenweise mit einer Lösung von **33** bei Raumtemperatur versetzt und 15 h gerührt. Die Zugabe sollte hierbei langsam erfolgen, da unreaktiertes **33** mit dem aus der Reaktion von **33** mit Tris(triethylphosphan)platin gebildeten Präkatalysator die Polymerisation initiieren könnte. Nach beendeter Reaktion wurde das gebildete grüne Produkt in Hexan extrahiert und mit einer Ausbeute von ca. 40 % erhalten.

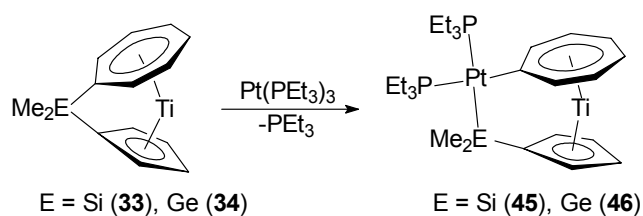


Abb. 46: Regioselektive Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragmentes in **33** bzw. **34**

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes in  $d^6$ -Benzol zeigt zwei Signale bei 11.23 und 8.54 ppm, die aufgrund der P/P-Kopplung in zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{PP}} = 17 \text{ Hz}$  aufgespalten sind. Darüber hinaus wird für das tieffeldige Signal eine P-Pt-Kopplung von  $^1J_{\text{PtP}} = 994 \text{ Hz}$  und für das hochfeldige Signal eine Pt-P-Kopplung von  $^1J_{\text{PtP}} = 2108 \text{ Hz}$  beobachtet (Abbildung 47), woraus in Analogie zu **44** die Phosphorresonanzen den zur Silylgruppe *trans*- bzw. *cis*-ständigen Phosphoratomen der Triethylphosphan-Substituenten zugeordnet werden können. Da das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur auf ein entstandenes Produkt hindeutet, ist die Insertion des Pt(0)-Fragment regioselektiv in eine der Si-C-Bindungen erfolgt. Im Sieben- und Fünfringprotonenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **45** werden insgesamt vier Signalsätze bei 5.87, 5.78, 5.62 und 5.09 ppm im Integralverhältnis von 4:2:2:2 gefunden. Das Signal bei 5.63 ppm, das aufgrund der ausgeprägten  $^1\text{H}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung von 67 Hz Platinsatelliten zeigt, konnte mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig den  $\alpha$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ -Protonen zugeordnet werden, die sich in direkter Nachbarschaft zur Silylbrücke befinden. Ebenfalls eine Platin- ( $^2J_{\text{PtH}} = 24 \text{ Hz}$ ) und eine Phosphor-Kopplung ( $^3J_{\text{PH}} = 2.3 \text{ Hz}$ ) mit dem zur  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Einheit *trans*-ständigen Phosphoratom werden für die Resonanz der am Silicium gebundenen Protonen der Methylgruppen gefunden. Somit wurde der spektroskopische Beweis geliefert, dass die

Insertion des Pt(0)-Komplexfragmentes regioselektiv in die Si-*ipso*-C-Bindung des Siebenrings erfolgt ist.

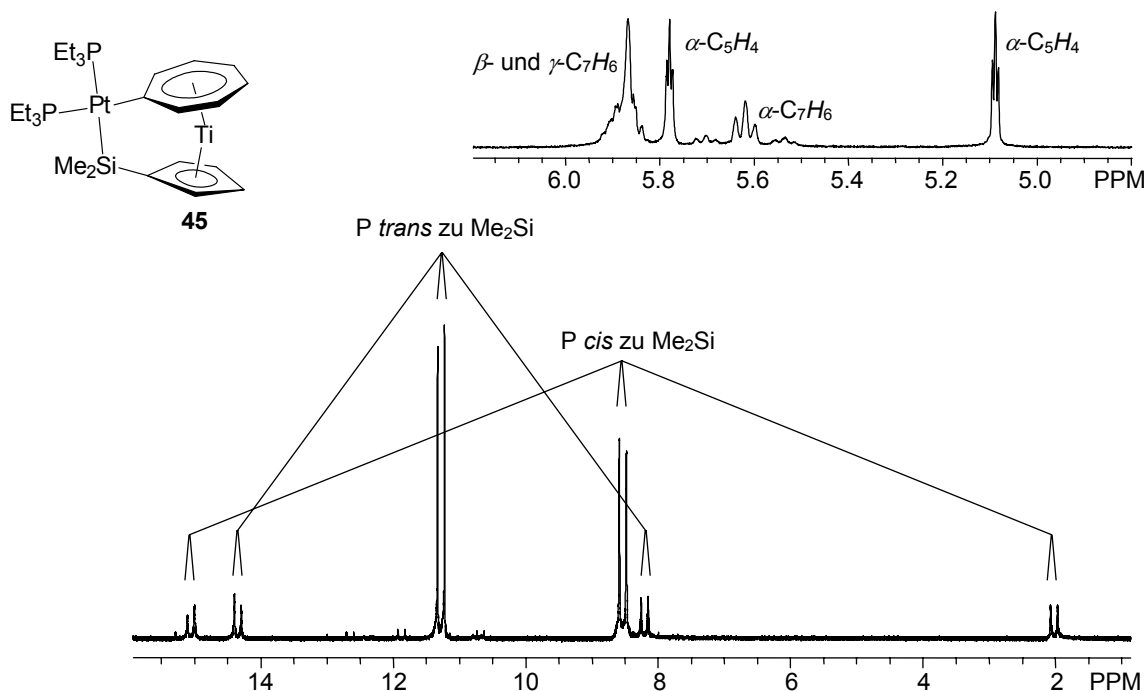


Abb. 44: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (oben rechts) und dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **45** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Neben der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden darüber hinaus <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektren von **45** in d<sup>6</sup>-Benzol aufgenommen. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung deutet auf die regioselektiv erfolgte Insertion. Bei  $\delta = 91.5$  ppm treten die  $\alpha$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Kohlenstoffatome in Resonanz. Das Signal ist durch eine deutliche <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub>-Kopplung von 79 Hz und eine schwächer ausgeprägte <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>-Kopplung von 9.2 Hz in ein Multiplett aufgespalten. Die  $\beta$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Kohlenstoffresonanz, die bei 90.7 ppm gefunden wird, zeigt ebenfalls eine Pt-C-Kopplung (<sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 33 Hz), während die  $\gamma$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Resonanz bei 86.4 ppm als Singulett erscheint und somit keine Kopplung zu den NMR-aktiven Heteroatomen zeigt. Ebenfalls als Singulett treten die  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- bzw. die  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Kohlenstoffatome bei 102.4 bzw. 97.0 ppm in Resonanz. Die Resonanzen der *ipso*-Kohlenstoffatome, die direkt an die verbrückende Pt-Si-Einheit gebunden sind, sind im Vergleich zu **33** aufgrund der geringeren Spannung in **45** deutlich tieffeldverschoben und werden bei 120.3 ppm (*i*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) und bei 89.0 ppm (*i*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) beobachtet. Die *ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Resonanz zeigt dabei ausgeprägte C-P-Kopplungen von <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 104 Hz und <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz zu den *trans*- bzw. *cis*-ständigen Phosphoratomen der am Platin gebundenen Triethylphosphan-Substituenten. Die Resonanz der Methylgruppen am Silicium bei 7.5 ppm ist im Vergleich zu **33** bemerkenswert tieffeldverschoben (ca. 12 ppm) und ist aufgrund ausgeprägter Pt-C- und P-C-Kopplungen von <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 76.8 Hz bzw. <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 und 1.5 Hz zu einem Multiplett

aufgespalten. Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum von **45** in  $d^6$ -Benzol zeigt ein Dublett von Dublett bei 4630 ppm. Entsprechend der im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum berechneten Kopplungskonstanten der Pt-P-Kopplungen werden für das Signal im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum ebenfalls eine große Kopplung von  $^1J_{\text{PtP}} = 2108$  Hz und eine kleinere Kopplung von  $^1J_{\text{PtP}} = 994$  Hz beobachtet. Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **45** konnte ein Massenspektrum der Verbindung aufgenommen werden. Auch wenn der Molekularpeak von **45** im MS-CI nicht beobachtet werden kann, sind Komplexfragmente von **45** zu detektieren.

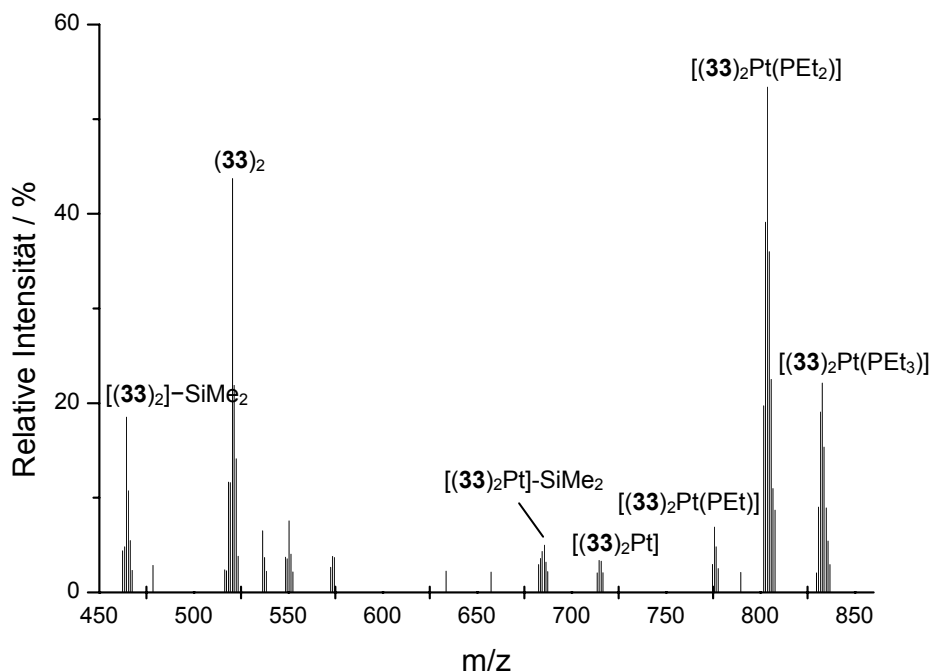


Abb. 48: Ausschnitt aus dem Massenspektrum von **45** (CI-MS, 70eV)

Abbildung 48 zeigt einen Ausschnitt aus dem Massenspektrum von **45** im Bereich von  $m/z = 450 - 850$  amu, in dem Massenpeaks von Fragmenten beobachtet werden, die die Ausbildung von dimeren Spezies des Typs  $[(\mathbf{33})_2\text{PtL}_n]$  verdeutlichen. Wie aus dem noch weiter unten dargestellten Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten ROP ersichtlicht wird, resultiert die Ausbildung dieser Spezies aus der Insertion eines zweiten Moleküls **33** an das Platinzentrum in [2]Platinasilatroticenophan (**45**), die offensichtlich beim Ionisationsprozess der massenspektrometrischen Untersuchung abläuft.

Neben dem NMR-spektroskopischen Beweis konnte die regioselektive Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$ -Fragmentes in die Si-*ipso*-C-Bindung anhand der Molekülstruktur gezeigt werden, die durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestimmt wurde. Abbildung 49 zeigt die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **45**.

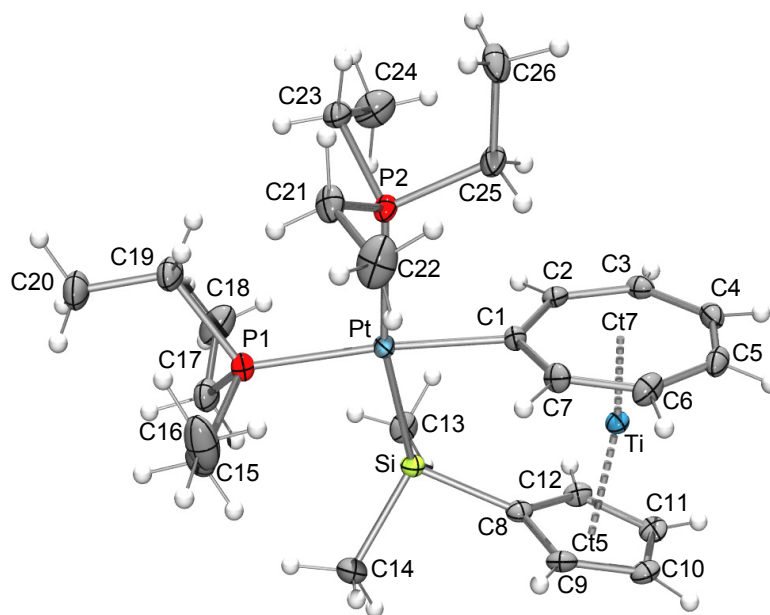


Abb. 49: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **45**; Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Pt-P1 2.2962(9), Pt-P2 2.3874(6), Pt-Si 2.3881(8), Pt-C1 2.096(3), Ti-C1 2.196(3), Ti-C2 2.199(3), Ti-C3 2.212(3), Ti-C4 2.215(3), Ti-C5 2.216(3), Ti-C6 2.196(3), Ti-C7 2.184(3), Ti-C8 2.280(3), Ti-C9 2.293(3), Ti-C10 2.333(3), Ti-C11 2.333(3), Ti-C12 2.301(3), Ti-Ct7 1.468, Ti-Ct5 1.967, Si-C8 1.890(3); P1-Pt-P2 99.42(3), P1-Pt-Si 92.42(3), P2-Pt-C1 84.66(9), Si-Pt-C1 83.70(9), Ct7-Ti-Ct5 169.1,  $\alpha = 13.5^\circ$ .

Die Darstellung verdeutlicht, dass **45** durch die Insertion des Pt(0)-Fragmentes eine geringere Spannung aufweist als **33**. Für den Winkel  $\alpha$ , der die Verkippung der carbocyclischen Liganden aus der Coplanarität in **19** heraus beschreibt, wird mit  $13.5^\circ$  ein geringerer Wert berechnet als für **33** ( $24.1^\circ$ ). Folglich ist der Winkel  $\delta$ , der durch die Ringmittelpunkte und dem Metallzentrum definiert wird, mit  $\delta = 169.1^\circ$  größer als in **33** ( $\delta = 160.5^\circ$ ). Anhand der Strukturdaten von **33** konnte in Kapitel 2.2.1 gezeigt werden, dass die Si-*ipso*-C-Bindung zu den carbocyclischen Liganden am Siebenring deutlich stärker gespannt ist als am Fünfring [ $\beta$  (Si-C<sub>7</sub>-Ring) =  $42.3^\circ$  gegenüber  $\beta'$  (Si-C<sub>5</sub>-Ring) =  $29.2^\circ$ ] und die Insertion daraus schlussfolgernd am Siebenring erwartet wurde. In **45** werden durch die aus der Insertion resultierende Abnahme der Spannung im Molekül erwartungsgemäß deutlich kleinere Winkel gefunden ( $\beta = 3.8^\circ$  und  $\beta' = 6.8^\circ$ ). Das Platinzentrum befindet sich in Analogie zu den verwandten [2]Platinasilaferrrocenophanen<sup>[120,121,122]</sup> in einer geringfügig verzerrten quadratisch-planaren Umgebung, an das zwei chemisch inäquivalente Triethylphosphanliganden gebunden sind. Die Pt-P2-Bindung ist dabei, wie auch im [2]Platinasilaferrrocenophan (**44**) gefunden, aufgrund des ausgeprägten *trans*-Effektes der Silylgruppe mit 2.2962(9) Å deutlich kürzer als die Pt-P2-Bindung (2.3874(6) Å). Der Siebenring-Ligand kann in **45** als bimetallischer Cycloheptatrienyliden-Komplex betrachtet werden, wovon bislang nur weniger Beispiele bekannt sind.<sup>[123]</sup> Tatsächlich ist die Pt-C-Bindung im Pt(II)-Cycloheptatrienyliden-Komplex *trans*-[(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]BF<sub>4</sub><sup>[124]</sup> mit

1.99(1) Å [2.03(2) Å]<sup>[125]</sup> ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Pt-C1-Bindung in **45** [2.096(3) Å].

Die regioselektive Insertion des Pt(0)-Fragmentes [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in die Si-*i*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Bindung konnte ebenso erfolgreich mit **34** unter Ausbildung von [2]Platinagermatroticenophan (**46**) durchgeführt werden (Abbildung 46). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der mit 75 % Ausbeute isolierten Verbindung zeigt analog zu **45** zwei Dubletts von Dubletts, die jedoch dem gegenüber leicht hochfeldverschoben bei 6.18 und 9.08 ppm (<sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 16.6 Hz) gefunden werden. Zusätzlich werden naturgemäß auch hier die <sup>1</sup>*J*<sub>PtP</sub>-Kopplungen zwischen dem Platinzentrum und der zur germyleinheit *trans*- bzw. *cis*-ständigen Phosphangruppen beobachtet. Während die *cis*-Kopplung mit <sup>1</sup>*J*<sub>PtP</sub> = 2013 Hz sich im Vergleich zu **45** nur geringfügig unterscheidet, wird für die *trans*-Kopplung eine deutlich größere Kopplungskonstante von <sup>1</sup>*J*<sub>PtP</sub> = 1647 Hz gefunden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls das für die regioselektive Insertion charakteristische Aufspaltungsmuster der Protonenresonanzen, wobei die α-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Protonen bei 5.66 ppm in Resonanz treten und das Signal eine im Vergleich zu **45** geringere <sup>1</sup>H/<sup>195</sup>Pt-Kopplung von <sup>3</sup>*J*<sub>HPt</sub> = 62 Hz zeigt. Die Resonanzen des Fünfrings und der β- und γ-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Protonen sind gegenüber **45** unsignifikant verschoben. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt analoge Resonanzstrukturen und die Signale sind im Vergleich zum Silyl-Derivat nur geringfügig verschoben. Leider konnten im Rahmen der Arbeit keine Einkristalle von **46** erhalten werden. Die strukturelle Charakterisierung wird somit Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Platininsertion in germylverbrückte Metallocene bislang noch nicht beschrieben wurde und **46** somit der erste Vertreter eines [2]Platinagermametallocenophans ist.

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit [1]Silatroticenophan (**33**) und [1]Germatroticenophan (**34**) ausschließlich unter oxidativer Addition der Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung zum Siebenring abläuft. Der Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von Metallocenophanen wurde eingehender von MANNERS ET AL. untersucht, die zeigen konnten, dass das Kettenwachstum auf die sukzessive oxidative Addition von weiteren Metallocenmolekülen an das Platinzentrum und anschließende reduktive Eliminierung unter Si-C-Bindungsknüpfung zurückgeführt werden kann.<sup>[119]</sup> Alternativ lässt sich dieser Vorgang auch als σ-Bindungsmetathese beschreiben. Während die Bis(cyclopentadienyl)-Derivate der Ferrocenophane aufgrund der symmetrisch substituierten carbocyclischen Liganden nur ein Verknüpfungsmodus (Cp-ER<sub>2</sub>-Cp) zulassen, wurde bei der thermischen ringöffnenden Polymerisation von [1]Silatroticenophan per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ein unregelmäßiges Verknüpfungsmuster im Polymer festgestellt, das

sowohl Cht-SiMe<sub>2</sub>-Cht- und Cp-SiMe<sub>2</sub>-Cp- als auch Cp-SiMe<sub>2</sub>-Cht-Verknüpfungen beinhaltet (siehe oben). Bei der übergangsmetallkatalysierten ringöffnenden Polymerisation von **33** sollten sich jedoch aufgrund der regioselektiv erfolgenden Si-C-Bindungsspaltung regelmäßige Polymerstrukturen erhalten lassen, die lediglich das Cp-SiMe<sub>2</sub>-Cht-Verknüpfungsmuster enthalten.

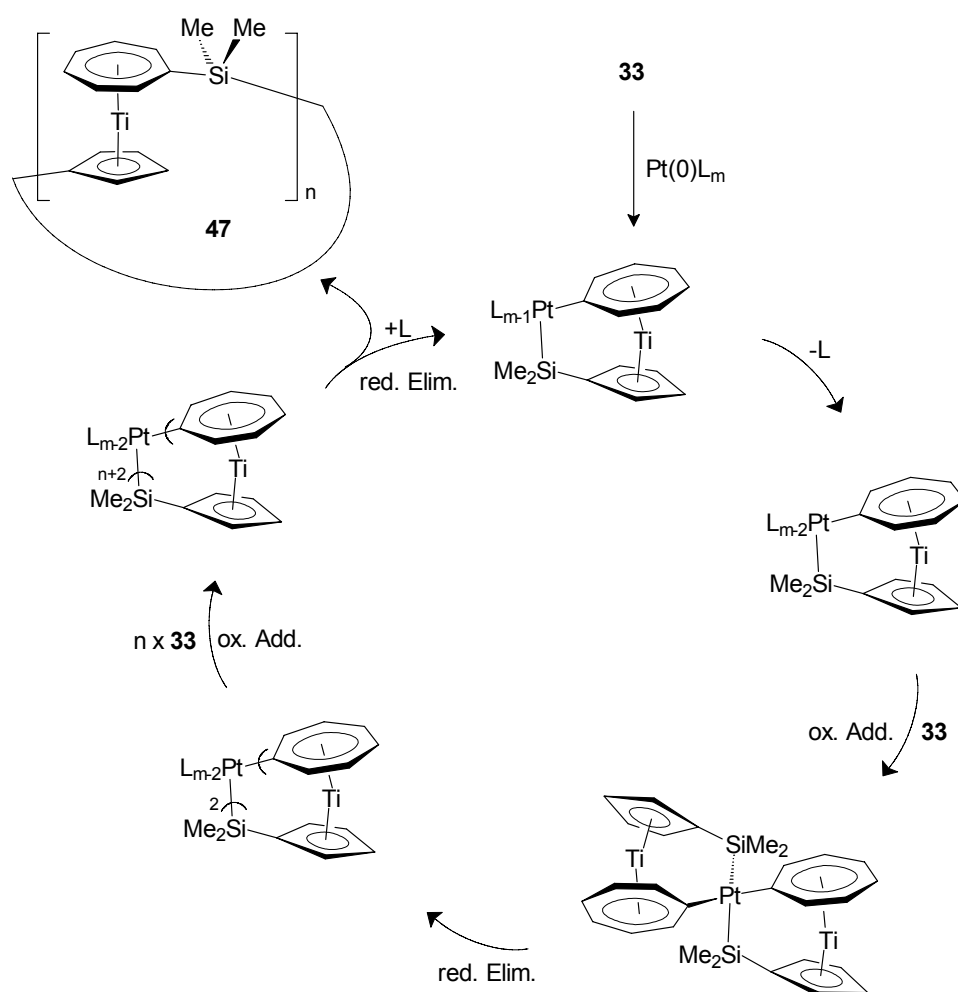


Abb. 50: Möglicher Mechanismus der platinkatalysierten ROP von **33** unter Ausbildung von **47**

Abbildung 50 zeigt den für die metallkatalysierte Polymerisation von **33** angenommenen Mechanismus. Dabei wird im ersten Schritt die katalytisch aktive Spezies **45** durch Reaktion von **33** mit der Pt(0)-Vorstufe unter Abspaltung eines Liganden L generiert. Im nächsten Schritt erfolgt nach Abspaltung eines weiteren Liganden am Platinzentrum eine oxidative Addition des [2]Platinsilatroticenophans an die Si-*ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Bindung eines weiteren Moleküls **33** unter Ausbildung der Pt(IV)-Zwischenstufe, die nach reduktiver Eliminierung und Si-C-Bindungsknüpfung zu  $[(\mathbf{33})_2\text{Pt}(\text{II})]$  reagiert. Weitere oxidative Additionen und

reduktive Eliminierungen führen letztendlich zum Kettenwachstum, wobei im letzten Schritt die reduktive Eliminierung zur Abspaltung des Poly(troticenyilsilans) **47** und Rückgewinnung der anfangs generierten katalytisch aktiven Spezies führt. Wie aus dem vorgeschlagenen Mechanismus deutlich wird, sollte die Polymerisation von **33** somit zu ringförmigen, makromolekularen Strukturen führen, wie sie auch bereits bei der platinkatalysierten ROP von [1]Silaferrocenophanen beobachtet werden konnte.<sup>[122]</sup>

Im Rahmen der Untersuchungen zur metallkatalysierten Ringöffnungspolymerisation wurde **33** mit einer katalytischen Menge **45** (3.0 mol-%) in  $d^6$ -Benzol versetzt und die Umsetzung zu Poly(troticenyilsilan) (**47**) NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte sich, dass bei Raumtemperatur die Polymerisation von **33** nicht stattfindet. Wurde die Probe jedoch auf 80 °C erhitzt, konnte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach mehreren Stunden die Abnahme der Protonensignale von **33** und das Auftreten drei breiter Singulets beobachtet werden, die aus der Umsetzung von **33** zu **47** resultieren (Abbildung 51).

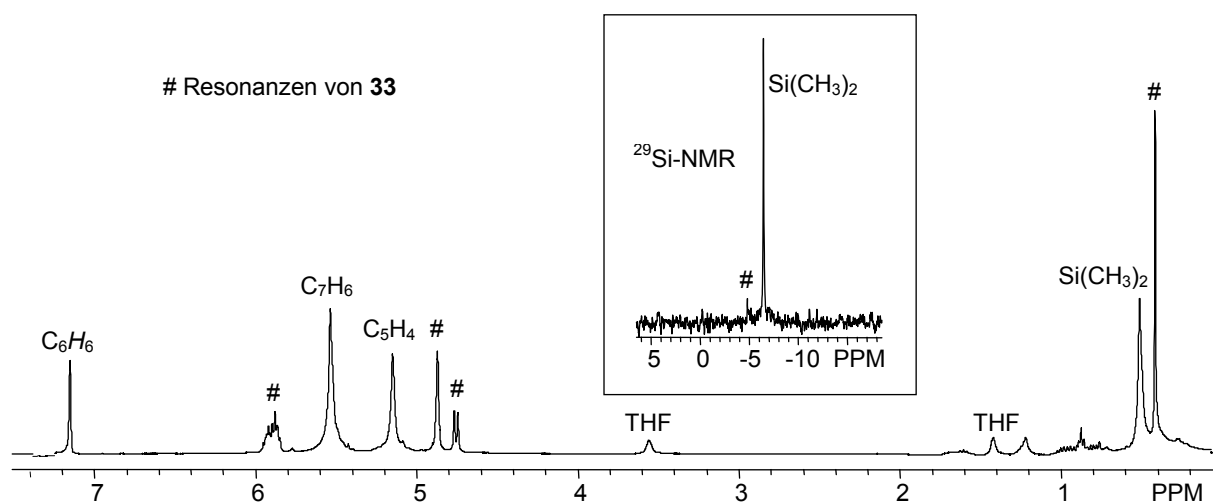


Abb. 48:  $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **33** mit **45** (3.0 mol-%) in  $d^6$ -Benzol nach 11 h bei 80 °C

Anhand des Integralverhältnisses wurde das Signal bei 5.54 ppm den Siebenringprotonen-Resonanzen und das Signal bei 5.15 ppm den Fünfringprotonen-Resonanzen des Polymers **47** zugeordnet. Im höheren Feld kann das Signal der im Polymer verbrückenden Dimethylsilyl-Einheiten bei 0.52 ppm gefunden werden. Die Tatsache, dass nur ein Signalsatz beobachtet wird, deutet auf die Ausbildung einer gleichmäßigen Polymerstruktur.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **47** in  $d^6$ -Benzol zeigt insgesamt sieben ebenfalls verbreiterte Resonanzen und weist somit auf eine breite Molekulargewichtsverteilung des Polymers hin. Die Resonanzen der CH-Einheiten des Siebenrings werden bei 91.2, 89.1 und 87.7 ppm gefunden, während die CH-Einheiten des Fünfrings tieffeldiger bei 103.8 und 100.5 ppm

detektiert werden. Die durch die Ringöffnung reduzierte Spannung in **47** drückt sich ebenfalls deutlich in den chemischen Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffresonanzen der carbocyclischen Ringe aus. Beide Resonanzen erfahren eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung, wie sie auch bei der Ringöffnung von [1]Silaferrocenophan beobachtet wurde. Die *ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Resonanz wird in **47** bei 110.9 ppm gefunden und ist somit im Vergleich zu **33** deutlich entschirmt ( $\Delta\delta = 23.3$  ppm). Da die Verzerrung am *ipso*-Kohlenstoffatom des Siebenrings in **33** ausgeprägter ist als am Fünfring (siehe dazu auch die Strukturdiskussion von **33** im Kapitel 2.2.1), wird für diese Resonanz bei 95.7 ppm eine noch deutlichere Tieffeldverschiebung beobachtet ( $\Delta\delta = 34.1$  ppm). Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **47** in d<sup>6</sup>-Benzol bestätigt die aus dem Mechanismus der Katalyse abgeleitete Vermutung, dass die Polymerisation zu ringförmigen Strukturen führt. Das Spektrum der Reaktionsmischung zeigt neben dem Signal von **33** bei  $\delta = -4.8$  ppm nur ein geringfügig hochfeldig verschobenes Singulett bei  $\delta = -6.4$  ppm, das auf die Existenz einer Siliciumumgebung schließen lässt und die gleiche chemische Verschiebung zeigt, wie die <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanz der zyklischen Poly(ferrocenylsilane).<sup>[122]</sup> Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln und der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Polymere keine Gelpermeationschromatographie durchgeführt werden. Mit Hilfe der MALDI-TOF-Spektrometrie gelang es jedoch, die oligomeren Einheiten massenspektrometrisch zu erfassen und Abbildung 52 zeigt einen Ausschnitt aus dem Massenspektrum von **47**. Im Bereich von  $m/z = 1301 - 5986$  amu werden dabei Peaks detektiert, die auf zyklische Oligomere mit  $n = 5 - 23$  zurückgeführt werden können. Die Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-katalysierte ROP von **13a** führt ebenfalls zur Ausbildung von Oligomeren mit vergleichsweise niedrigen Molekulargewichten von  $M_n = 1720 - 4695$  g/mol und Polydispersitäten von 1.51 - 1.73.<sup>[122]</sup> Neben den Molpeaks der Ringstrukturen können im MALDI-Spektrum von **47** weitere Signale detektiert werden, die im Vergleich dazu um ca. 94 amu verschoben sind, jedoch zueinander ebenfalls den charakteristischen Abstand der Monomereinheit **33** (260 amu) zeigen. Vermutlich handelt es sich hierbei um Detektion von bei der Probenpräparation mit den chlorierten Lösungsmitteln geöffneten linearen Makromolekülen, die das Strukturprinzip [Me<sub>2</sub>HSi-(**33**)<sub>n</sub>-Cl] beinhalten.



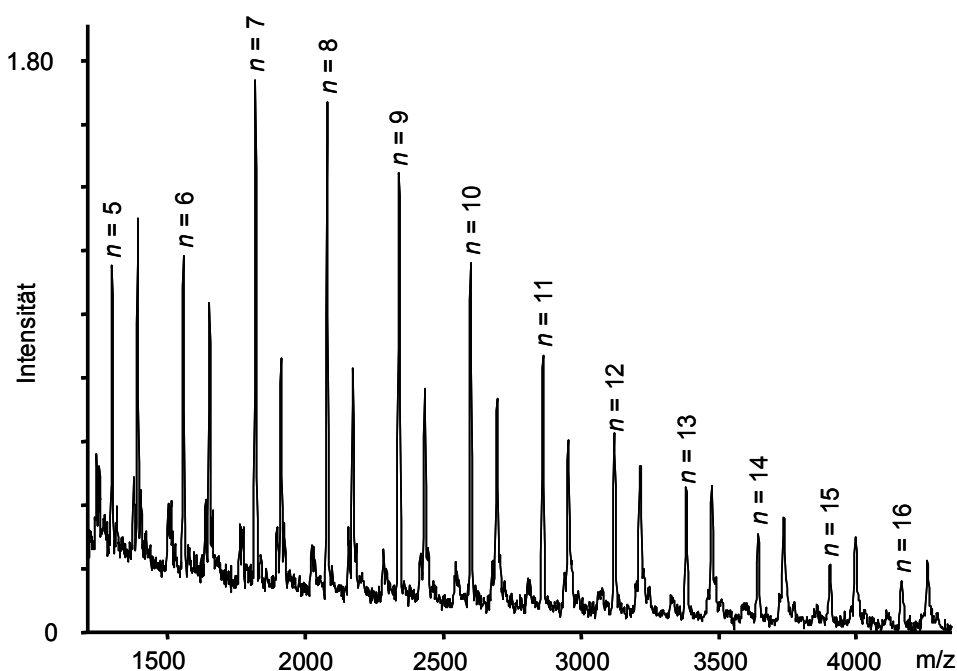


Abb. 52: Ausschnitt aus dem MALDI-TOF Massenspektrum von **47** (Matrix: DCTB)

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass *ansa*-Cht-Cp-Komplexe prinzipiell zum Aufbau von neuartigen Metallopolymeren durch platinkatalysierte Ringöffnungspolymerisation verwendet werden können. Die jedoch nur geringfügige katalytische Aktivität von **45** ist dabei auf die vergleichsweise starken Bindungseigenschaften der koordinierenden Phosphanliganden zurückzuführen. Aus den bereits oben angeführten Studien zur Aufklärung des Mechanismus mit [1]Ferrocenophanen geht hervor, dass die Dissoziation der am Platinzentrum koordinierenden Liganden geschwindigkeitsbestimmend für die Polymerisation ist. Somit sollte sich die Aktivität von **45** durch Zusatz von Phosphanabstraktionreagenzien wie  $\text{BH}_3$  steigern lassen. Der Einsatz von Pt(0)-Vorstufen, die schwächer koordinierende Liganden wie 1,5-Cyclooctadien (COD) tragen, sollte ebenfalls zu einer Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit führen, wie sie bei der platinkatalysierten ringöffnenden Polymerisation von [1]Ferrocenophan mit  $\text{Pt}(\text{COD})_2$  beobachtet werden konnte. Derartige Studien werden Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

### 2.4.3 Protonolysestudien mit [1]Silatroticenophan

Die Stabilisierung von Silyl-Kationen  $[R_3Si]^+$  ist aufgrund der extremen Reaktivität im Vergleich zu Carbokationen  $[R_3C]^+$  eine herausfordernde Aufgabe.<sup>[126]</sup> LAMBERT ET AL. konnten zeigen, dass  $[Me_3Si]^+$  als nahezu vollständig isoliertes Kation vorliegt, wenn das Gegenion ein nicht koordinierendes Anion wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)-borat ist.<sup>[127]</sup> Dabei sind Silyl-Kationen als reaktive Intermediate und als Reagenzien für Synthesen von fundamentellem Interesse. Beispielsweise wurde das vierfachkoordinierte  $[R_3SiL]^+$  als reaktives Intermediat in der kationischen Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan  $[Me_2SiO]_3$  postuliert.<sup>[128]</sup> Prinzipiell sind Kationen mit hohem Silyl-Charakter zum einen durch elektrophile Abstraktion von  $X^-$  von vierfachkoordinierten  $R_3SiX$ -Molekülen und zum anderen durch elektrophile Addition von  $E^+$  an allylsiche Silane ( $R_3SiCH_2CHCH_2$ ) zugänglich. Erst kürzlich haben MANNERS ET AL. gezeigt, dass die Protonolyse von silylverbrückten [1]Ferrocenophanen unter Ausbildung von Ferrocenylchlorsilanen resultiert.<sup>[129]</sup> Die entsprechende Umsetzung von [1]Silaferrocenophan mit  $HBF_4$  führt interessanterweise zu Ferrocenylfluorsilan  $FcSiMe_2F$ . Bei dieser Reaktion wird die Ausbildung eines hoch reaktiven Silylkations vermuten, das  $F^-$  von  $BF_4^-$  zu abstrahieren vermag.<sup>[130]</sup> In weiterführenden Untersuchungen konnte schließlich per Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie die Ausbildung einer lösungsmittelstabilisierten kationischen Spezies  $[FcSiMe_2(L)]^+$  postuliert werden, die das nichtkoordinierende Gegenion  $TFBP^-$  (Tetrakis[3,5-(bis(trifluoromethyl)phenyl)]borat) trägt. Somit konnte durch die ringöffnende Protonolyse von [1]Ferrocenophanen ein weiterer Zugang zur Ausbildung von Silylkationen aufgezeigt werden.

Im Rahmen der Studien zur Reaktivität von verbrückten Cht-Cp-Komplexen wurde zunächst die Möglichkeit der Protonolyse von **33** detaillierter untersucht. Dabei war von Interesse, ob die Umsetzung mit Säuren ausschließlich zu einem Reaktionsprodukt führt. Schließlich kann die Protonolyse von **33** sowohl am Fünfring als auch am Siebenring erfolgen. In einem NMR-Experiment wurde dazu eine  $d^6$ -Benzol-Lösung von **33** mit einer äquimolaren Menge Chlorwasserstoff in  $Et_2O$  versetzt. Nach Zugabe der Säure konnte ein sofortiger Farbumschlag von blau nach grün beobachtet werden. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte zwei Singulets bei 5.41 und 5.06 ppm im Integralverhältnis von 7:4, das die regioselektive Protonierung des Siebenrings unter Ausbildung von **48** vermuten lässt.

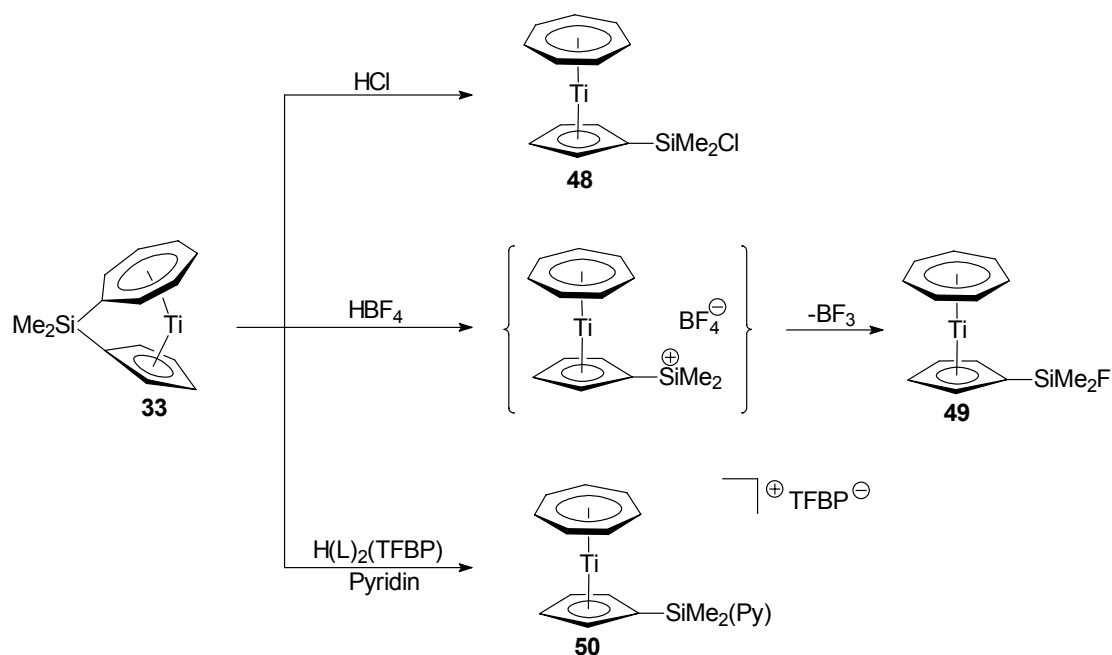


Abb. 53: Regioselektive Protonolyse von **33** mit HCl, HBF<sub>4</sub> und [H(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[TFBP]<sup>-</sup>

Einen eindeutigen Beleg für die Protonierung des Siebenrings liefert das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, das insgesamt vier Signale der carbocyclischen Liganden zeigt. Während die drei Kohlenstoffatome des Fünfrings separiert bei 105.7, (*ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 102.5 und 100.5 ppm (*α*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> und *β*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) in Resonanz treten, wird für den Siebenring nur eine Resonanz gefunden, die mit 86.9 ppm in Analogie zu **19** im Vergleich dazu hochfeldiger beobachtet wird. Die Kohlenstoffatome der am Silicium gebundenen Methylgruppen ist gegenüber dem verbrückten Derivat **33** von -5.2 auf 2.8 ppm verschoben. In einem weiteren Experiment wurde **33** mit einer äquimolaren Menge etherischer Tetrafluoroborsäure (HBF<sub>4</sub>) versetzt. Auch hier zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wiederum lediglich ein Singulett bei 5.42 ppm der sieben Protonen des Cht-Liganden und ein nicht aufgespaltenes Singulett bei 5.07 ppm der vier Fünfringprotonen. Dagegen ist die Protonenresonanz der am Silicium gebundenen Methylgruppen bei 0.24 ppm zu einem Dublett mit einer <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplung von 6.9 Hz aufgespalten. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **49** zeigt, wie auch schon bei der Reaktion von **33** mit HCl beobachtet, insgesamt vier Signale der Kohlenstoffatome der carbocyclischen Liganden (Abbildung 54). Das *ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Kohlenstoffatom tritt aufgrund der <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F-Kopplung als Dublett in Resonanz und wird bei 105.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.7 Hz gefunden. Die *α*- und *β*-Kohlenstoffatome des Fünfrings werden bei 102.6 und 100.3 ppm detektiert, während das Signal der Siebenringkohlenstoffe bei 86.7 ppm beobachtet wird. Die Resonanz der am Siliciumatom gebundenen Methylgruppen ist im

Vergleich zu **48** deutlich entschirmt. Zudem spaltet das Signal zu einem Dublett auf und es kann eine Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{CF}} = 16.8 \text{ Hz}$  berechnet werden.

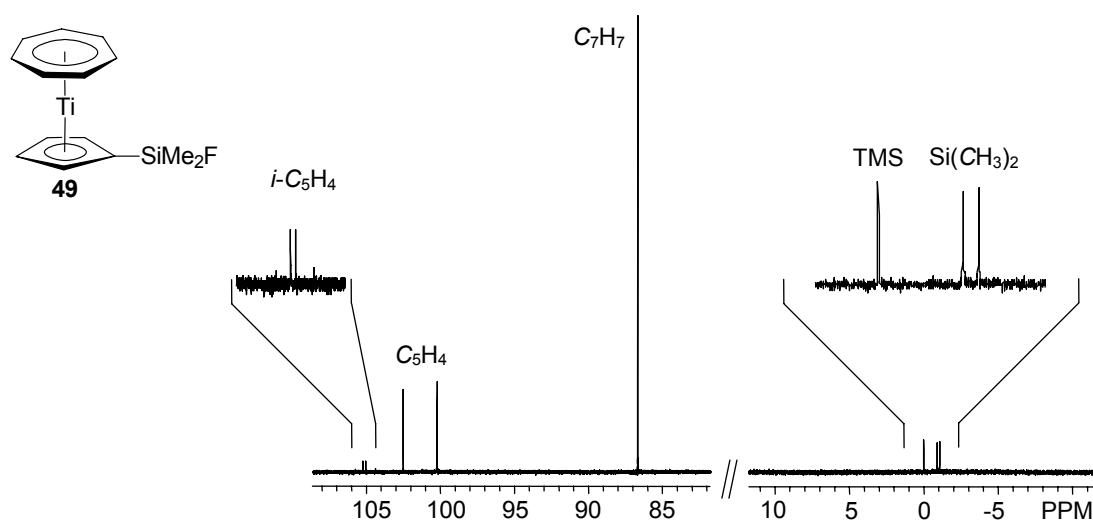


Abb. 54:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **49** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Neben der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden darüber hinaus von **49**  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Die Resonanz des Siliciumatoms wird bei 15.8 ppm gefunden und spaltet aufgrund der  $^{29}\text{Si}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplung zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{SiF}} = 276.3 \text{ Hz}$  auf. Als Multiplett dagegen wird die Resonanz des an der  $\text{SiMe}_2\text{F}$ -Einheit gebundenen Fluoratoms bei  $-151.1 \text{ ppm}$  beobachtet, das erwartungsgemäß ebenfalls eine Kopplung von  $^1J_{\text{SiF}} = 276.3 \text{ Hz}$  aufweist. Im Vergleich dazu wird im verwandten Ferrocenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{F})\text{Fe}]$  im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum die  $\text{SiMe}_2\text{F}$ -Einheit bei 23.6 ppm und im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $-150.2 \text{ ppm}$  gefunden, die beide eine Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{SiF}} = 272 \text{ Hz}$  zeigen.<sup>[130]</sup> Die Ausbildung von **49** wird voraussichtlich über eine höchst reaktive kationische Zwischenstufe des Typs  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)\text{Ti}]\text{BF}_4$  ablaufen, die, wie auch schon bei der analogen Reaktion von  $\text{HBF}_4$  mit [1]Silaferrocenophan beobachtet, unter Abspaltung von Trifluorboran ein Fluorid-Ion abstrahiert (Abbildung 53). Somit sollten sich in Analogie zu den [1]Ferrocenophanen bei Verwendung von nichtkoordinierenden Anionen (z. B.  $\text{TFBP}^-$ , siehe oben) gegebenenfalls Silyl-Kationen stabilisieren lassen. In ersten Untersuchungen wurde dazu bei Raumtemperatur eine  $d^8$ -THF-Lösung von **33** und Pyridin als koordinierender Ligand mit einer  $d^8$ -THF-Lösung von  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][(\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]$ <sup>[131]</sup> („Brookhart-Säure“) versetzt und die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im erwarteten Bereich der Protonenresonanzen der carbocyclischen

Liganden ein verbreitertes Singulett bei 5.50 ppm und zwei verbreiterte Multipletts bei 5.43 und 5.31 ppm im Integralverhältnis von 7:2:2, die auf die mögliche Ausbildung von **50** schließen lassen könnten. Im höheren Feld des Spektrums werden zwei Signale bei 3.38 und 1.11 ppm gefunden, die den CH<sub>2</sub>- bzw. den CH<sub>3</sub>-Protonen von freiem Diethylether zugewiesen werden können. Das Singulett bei 0.34 ppm könnte den Protonen der SiMe<sub>2</sub>-Einheit zugeordnet werden. Weiter im tieferen Feld sind insgesamt zwei breitere Resonanzen bei 7.81 und bei 7.60 ppm der *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Protonen und der *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Protonen der Phenylringe des Anions zu beobachten. Sie sind somit gegenüber den Resonanzen von [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][TFBP] geringfügig entschirmt.<sup>[131]</sup> Diese Beobachtung konnte ebenfalls bei den Tieftemperaturuntersuchungen der Reaktion von [1]Silaferrocenophan mit [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][TFBP] gemacht werden.<sup>[130]</sup> Die Resonanzen des Pyridins werden als verbreiterte Multipletts bei 8.81, 8.54 und 8.06 im Integralverhältnis von 2:1:2 gefunden und liegen somit im Vergleich zum freien Pyridin tieffeldverschoben vor. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt im Bereich der Fünfringkohlenstoff-Resonanzen die für die Protonolyse von **33** bereits beobachtete Aufspaltung der Resonanzen in drei Signale. Dabei werden die α-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> und die β-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Kohlenstoffresonanzen bei 104.4 bzw. 101.9 ppm gefunden, während die *ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Resonanz im Vergleich dazu deutlich hochfeldverschoben bei 87.9 ppm gefunden wird. Die Kohlenstoffresonanz des Siebenrings wird bei 88.1 ppm detektiert und liegt somit im erwarteten Bereich.

Die erhaltenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten deuten auf die mögliche Ausbildung eines bei Raumtemperatur stabilen Silykations des Typs **50** hin. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass der letztendliche Beweis der Ausbildung von **50** mit diesem Experiment noch nicht erbracht wurde und hierzu detailliertere Untersuchungen notwendig sind, die die vollständige spektroskopische und strukturelle Charakterisierung des postulierten Produktes beinhalten. Die Verwendung von diethylsilylverbrückten Cht-Cp-Komplexen wäre in diesem Zusammenhang sinnvoll, da entsprechende Kationen des Typs [Et<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> als stabile Spezies beschrieben worden sind.<sup>[132]</sup> Prinzipiell konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die ringöffnende Protonolyse auch auf verbrückte Cht-Cp-Komplexe übertragen werden kann. Die Reaktion von **33** mit Säuren führt dabei zur ausschließlichen Protonierung des Cycloheptatrienyl-Liganden unter Ausbildung eines am Fünfring substituierten Trocicen-Derivates. Die Reaktivität der Si-*ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Bindung kann auch hier auf die hohe strukturelle Verzerrung der Si-C-Bindung zum Siebenring im Vergleich zum Fünfring in **33** zurückgeführt werden.

## 2.5 Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe der Gruppe 5

### 2.5.1 Synthese und Charakterisierung

Im Rahmen der Untersuchungen zur Synthese von neuen verbrückten Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen, wurde die Reaktivität von  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}]$ , Trovacen (**9**), gegenüber Basen untersucht. Bis zum Beginn der praktischen Arbeiten der vorliegenden Dissertation konnte lediglich über die Monolithiierung von Trovacen berichtet werden, die ausschließlich zum  $\text{C}_5\text{H}_4$ -substituierten Lithiumderivat **51** führt.<sup>[133]</sup> Mit diesem System sind insbesondere von *ELSCHENBROICH ET AL.* zahlreiche Folgereaktionen untersucht worden. So konnten sowohl die entsprechende Carbonsäure **52** ( $\text{R} = \text{COOH}$ )<sup>[134]</sup> und das Siloxan bzw. Hydroxid<sup>[135]</sup> als auch Borsäurederivate<sup>[136]</sup>, Mono-, Di- und Tri-([5]trovacenyl)borane<sup>[137]</sup> und Bis([5]trovacenyl)  $[(\mathbf{9})_2]$ <sup>[138]</sup> isoliert werden (Abbildung 55).

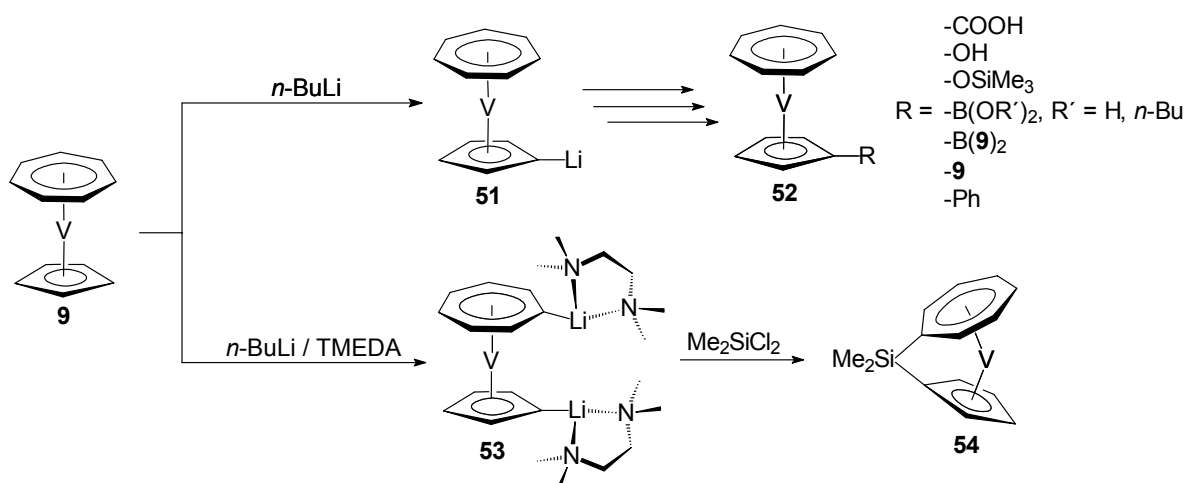


Abb. 55: Deprotonierungsreaktionen und Derivatisierungen von **9**

Die Dilithiierung von **9** wurde jedoch bislang nicht beschrieben. Tatsächlich konnte zeitgleich mit den Untersuchungen von *ELSCHENBROICH ET AL.* und den Arbeiten zu dieser Dissertation belegt werden, dass **9** durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) sowohl am Fünfring als auch am Siebenring zum aminstabilisierten 1,1'-Dilithiotrovacen (**53**) deprotoniert werden kann.<sup>[72]</sup> Bei Zugabe der Base zu einer violetten Suspension von **9** in Hexan wird ein Farbumschlag nach braun beobachtet. Nach 16-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur führt die Umsetzung von **54** mit einer Hexan-Lösung von Dichlorodimethylsilan bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) zur Ausbildung von [1]Silatrovacenophan **54** mit ca. 70 % Ausbeute nach Kristallisation aus Hexan. Der ebenfalls violette Feststoff ist eine sehr luftempfindliche Verbindung, die in

unpolaren Lösungsmitteln (Hexan und Pentan) bedingt und in polaren Lösungsmitteln (THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sehr gut löslich ist. Neben dem Massenspektrum konnte von der paramagnetischen Verbindung ein EPR-Spektrum (Elektronen-Paramagnetische-Resonanz-Spektroskopie) aufgenommen werden. Abbildung 56 zeigt das X-Band EPR-Spektrum von **54** in Hexan.

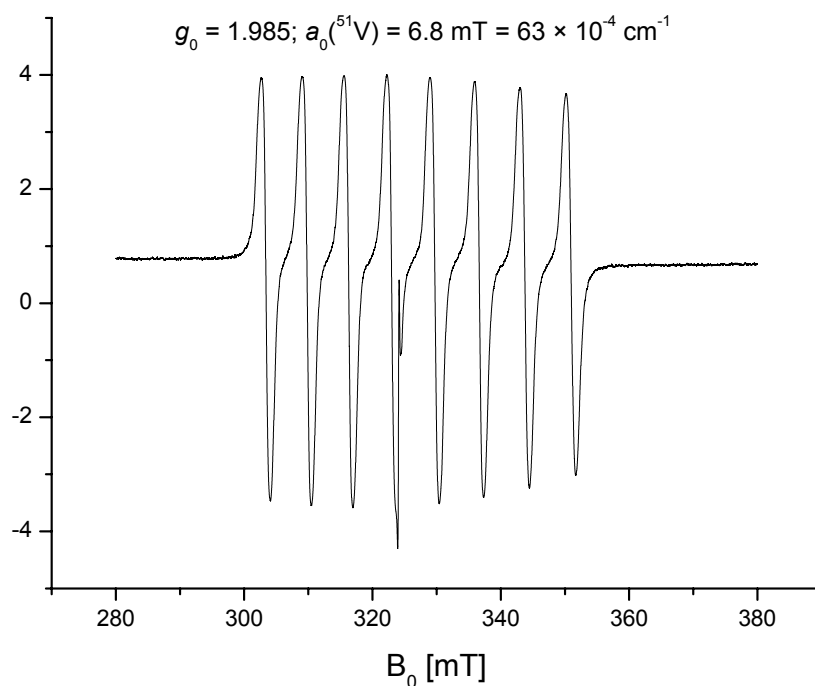


Abb. 56: X-Band EPR-Spektrum von **54** in Hexanlösung bei Raumtemperatur (Standard: DPPH)

Im isotropen EPR-Spektrum von **54** sind 8 Linien zu erkennen, die aus der Kopplung des ungepaarten Elektrons der V(IV)-Spezies ( $d^1$ ) mit dem  $^{51}\text{V}$ -Kern ( $I = 7/2$ ) resultiert. Aus dem Spektrum lässt sich ein isotroper  $g$ -Faktor von  $g_0 = 1.985$  berechnen, der im Vergleich zum unverbrückten Derivat **9** unsignifikant verändert ist ( $g_0 = 1.987$ ).<sup>[139,140]</sup> Die Hyperfeinkopplung kann für **54** zu  $a_0(^{51}\text{V}) = 6.80 \text{ mT}$  ( $6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ) berechnet werden. Dagegen beobachtet man für **9** eine deutlich größere Hyperfeinkopplung mit  $a_0(^{51}\text{V}) = 6.98 \text{ mT} = 6.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[138,139]</sup> In unserem Fall konnten aufgrund der mangelhaften Auflösung der Tieftemperaturspektren keine anisotropen Daten von **54** gewonnen werden. Im Rahmen der Charakterisierung der ein- bzw. zweiatomig verbrückten Spezies  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{V}]$  und  $[\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{V}]$  durch *ELSCHENBROICH ET AL.* wurde jedoch anhand von Q-Band Messungen der Einfluss der Verbrückung auf den  $g$ -Faktor und die Hyperfeinkopplung im Detail untersucht.<sup>[72]</sup> Dabei zeigte sich, dass der  $g$ -Faktor mit zunehmender Verkippung der carbocyclischen Ringe zunimmt, während die Hyperfeinkopplung mit größerem Winkel  $\alpha$  abnimmt. Der gleiche Trend konnte bereits anhand von EPR-spektroskopischen Daten verbrückter und unverbrückter kationischer

Bis(aren)-Sandwichkomplexe beobachtet werden, die das  $\text{Cr}^+$ -Kation ( $d^5$ ) als Zentralmetall beinhalten.<sup>[141]</sup>

Die Verbrückung der carbocyclischen Ringe hat darüber hinaus einen Einfluss auf die Redox-Eigenschaften dieser Systeme. Die 17-Valenzelektronen-Spezies sollten sich sehr gut mit Hilfe von cyclovoltametrischen Messungen untersucht lassen, da sie leicht durch Einelektronenoxidations- bzw. -reduktionsprozesse in ihre 16-Valenzelektronen- bzw. 18-Valenzelektronen-Derivate überführbar sein sollten. Tatsächlich werden für das unverbrückte Derivat **9** zwei reversible Elektronentransferprozesse detektiert. Das Cyclovoltammogramm (CV) von **9** in  $\text{DME}/(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$  zeigt eine reversible Einelektronenreduktion bei  $E_{1/2}(0/-) = -2.55 \text{ V}$  und eine reversible Einelektronenoxidation bei  $E_{1/2}(+/0) = +0.26 \text{ V}$  gegen SCE.<sup>[142]</sup> Abbildung 57 zeigt das Cyclovoltammogramm von **54** in  $\text{THF}/(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$  bei Raumtemperatur.

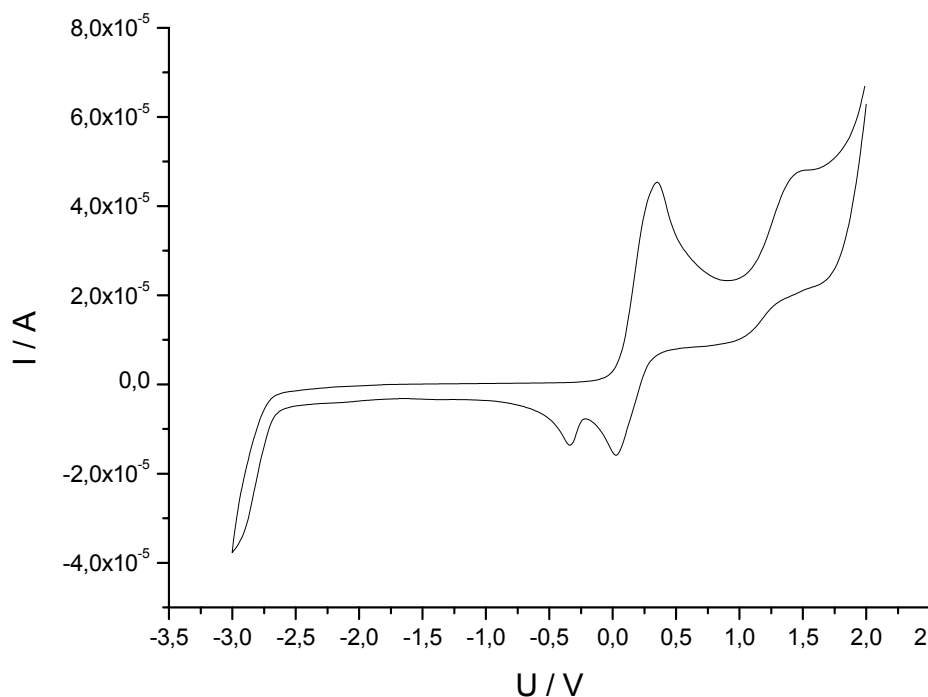


Abb. 57: Cyclovoltammogramm von **54** in  $\text{THF}/(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$  bei Raumtemperatur gegen SCE

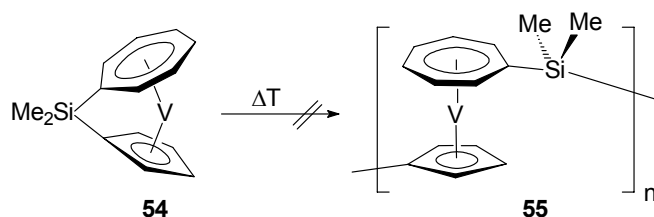
Im Gegensatz zum CV von **9** kann im verbrückten Komplex **54** im Bereich von  $E = 0 - 2.5 \text{ V}$  lediglich ein nicht reversibler Oxidationsprozess bei  $E_{pa}(+/0) = 0.352 \text{ V}$  beobachtet werden. Die Reduktion zur 18-Valenzelektronen-Spezies wird dagegen nicht beobachtet. Cyclovoltammometrische Untersuchungen am vergleichbaren  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{V}]$  (**35**) zeigen ähnliche Ergebnisse. Auch hier ist der Oxidationsprozess bei  $E_{pa}(+/0) = 0.376 \text{ V}$  in  $\text{DME}/(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$  gegen SCE ein irreversibler Vorgang und die Reduktion bei  $E_{1/2}(0/-) = -2.473 \text{ V}$  kaum definiert.<sup>[72]</sup> Dagegen zeigt das Cyclovoltammogramm von



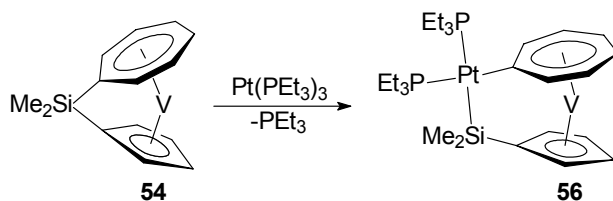
[2]Silatrovacenophan  $[\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{V}]$ , bei dem der Winkel  $\alpha$  mit  $3.8^\circ$  im Vergleich zu **35** ( $17.3^\circ$ ) deutlich geringer ist, und somit die Verbindung eine geringere Verzerrung aufweist, eine ähnliche Struktur wie vom unverbrückten Derivat **9**. Hier werden ebenfalls zwei reversible Redoxprozesse beobachtet, wobei die Reduktion bei gleichem Halbstufenpotential von  $E_{1/2}(0/-) = +0.26 \text{ V}$  gefunden wird, während das Halbstufenpotential der Oxidation mit  $E_{1/2}(+/0) = -2.489 \text{ V}$  im Vergleich zu **9** geringfügig kathodisch verschoben ist.<sup>[72]</sup> Die Tatsache, dass die Verbrückung in **54** dazu führt, dass der Oxidationsprozess im Gegensatz zum unverbrückten Derivat nicht mehr reversibel abläuft, konnte ebenfalls für die einatomverbrückten [1]Sila- bzw. [1]Germachromarenophane  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]^{[143]}$  und  $[\text{Ph}_2\text{Ge}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]^{[144]}$  und für die spirozyklische Vanadiumspezies  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}]^{[145]}$  gefunden werden. Die starke Spannung in den Molekülen und die erhöhte Reaktivität der entstehenden kationischen Spezies gegenüber Nukleophilen führt nach dem Oxidationsprozess vermutlich zur Spaltung der Heteroatombrücke in den *ansa*-Metalloenen. Die Instabilität von kationischen silylsubstituierten Chromkomplexen ist beispielsweise für den Sandwichkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2\text{Cr}]$  beschrieben worden, der nach der Oxidation des Metallzentrum Desilylierungsreaktionen eingeht.<sup>[146]</sup>

### 2.5.2 Ringöffnende Polymerisation

In Analogie zur oben beschriebenen thermischen und metallkatalysierten ringöffnenden Polymerisation von [1]Silatroticenophan (**33**) wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, die Spannung in **54** ebenfalls zur Darstellung neuartiger Polymere auszunutzen. Die somit erhältlichen makromolekularen Strukturen könnten aufgrund von intermetallischen Wechselwirkungen der paramagnetischen Metallzentren interessante physikalische Eigenschaften zeigen und somit zur Entwicklung von neuartigen paramagnetischen nanostrukturierten Materialien führen. In ersten Untersuchungen wurde dazu eine kalorimetrische Messung (Differential Scanning Calorimetry, DSC) von **54** vorgenommen. Das Thermogramm von **54** zeigte jedoch lediglich einen endothermen Schmelzvorgang bei ca.  $130^\circ\text{C}$ . Eine Polymerisationsexotherme, wie sie für [1]Silaferrocenophan und **33** gefunden wurde, konnte jedoch in diesem Fall nicht beobachtet werden. Vermutlich führt die thermische Behandlung von **54** nach dem Schmelzvorgang zur Zersetzung des Komplexes. Ähnliche Beobachtungen wurden beim Versuch der thermischen ROP von **35**<sup>[72]</sup> und bei [1]Silachromarenophan gemacht, das sich beim Erhitzen über 1 h bei  $180^\circ\text{C}$  in elementares Chrom und  $\text{Ph}_2\text{SiMe}_2$  zersetzt.<sup>[147]</sup>

Abb. 58: Studien zur thermischen Ringöffnungspolymerisation von **54**

Da die Thermolyse von **54** lediglich zur Zersetzung und nicht zur Ausbildung von Poly(trovacenyldisilane) **55** führt, wurde die Möglichkeit untersucht, **54** unter milderen Reaktionsbedingungen zu polymerisieren. Im Abschnitt 2.4.2 wurde anhand von **33** unter anderem gezeigt, dass *ansa*-Cht-Cp-Komplexe auch übergangsmetallkatalysiert polymerisiert werden können. Dabei wurde deutlich, dass die äquimolare Umsetzung von **33** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  zur regioselektiven Insertion eines  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragmentes in die Si-*ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Bindung führt. Auch wenn von **54** keine Röntgenstrukturdaten erhalten werden konnten, wird vermutet, dass der Si-C-Bindungsbruch ebenfalls regioselektiv am Siebenring erfolgt. Die Röntgenstrukturdaten des strukturell verwandten  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{V}]$  (**35**) deuten wie auch in **33** darauf hin, dass die stärkste gespannte Stelle im Molekül die Si-*ipso*-C<sub>7</sub>-Bindung ist, die durch den Winkel  $\beta$  (Winkel der Si-C<sub>7</sub>-Ringebene) ausgedrückt wird ( $\beta = 48.3^\circ$  vs.  $\beta' = 32.6^\circ$  für den Winkel der Si-C<sub>5</sub>-Ringebene). Tatsächlich kann ein Farbumschlag von violett nach grau beobachtet werden, wenn eine Toluollösung von **54** mit einer äquimolaren Menge  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  versetzt wird. Die elementaranalytischen Daten des isolierten Produktes deuteten auf die in **54** erfolgte Insertion einer  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Einheit hin. Das resultierende [2]Platinasilatrovacenophan (**56**) ist im Vergleich zu **54** deutlich luft- und wasserempfindlicher, lässt sich jedoch problemlos in einer inerten Atmosphäre handhaben.

Abb. 59: Regioselektive Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragmentes in **54**

Das isolierte Produkt ist ebenso wie **54** eine paramagnetische 17-Valenzelektronen-Verbindung, die EPR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Abbildung 60 zeigt das isotrope X-Band EPR-Spektrum von **56** in Hexan bei Raumtemperatur. Wie auch schon vom EPR-Spektrum von **54** bekannt, werden insgesamt 8 Linien beobachtet, die aus der Kopplung

des ungepaarten Elektrons mit dem  $^{51}\text{V}$ -Kern ( $I = 7/2$ ) resultieren. Der isotrope  $g$ -Faktor wird zu  $g_0 = 1.987$  bestimmt und ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **54** geringfügig zu höheren Werten verschoben. Aus den Abständen der Linien kann die Hyperfeinkopplungskonstante bestimmt werden, die mit  $a_0(^{51}\text{V}) = 7.10 \text{ mT} = 6.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  entsprechend dem oben diskutierten Trend größer ist als im stärker verzerrten **54** ( $a_0(^{51}\text{V}) = 6.80 \text{ mT} = 6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ).

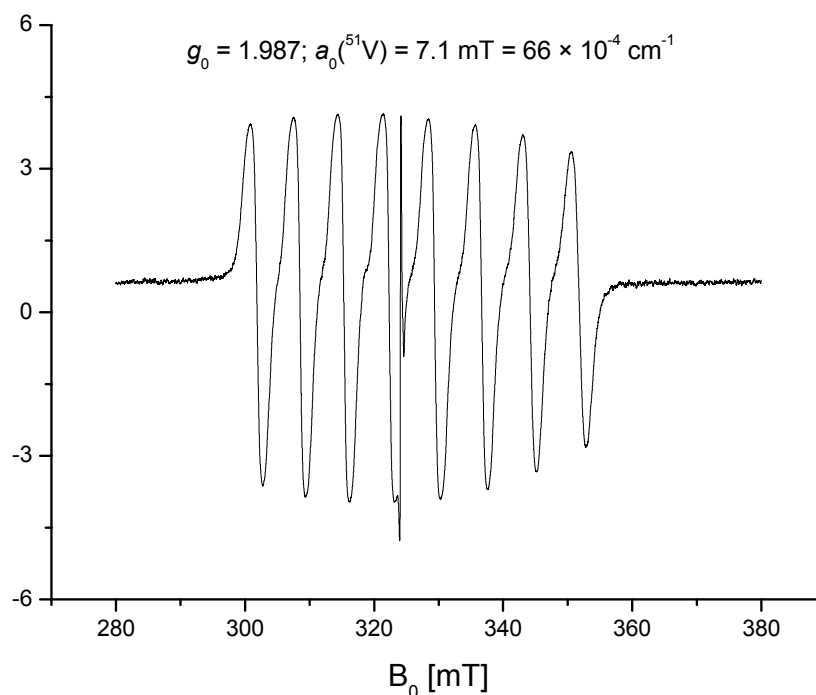


Abb. 60: X-Band EPR-Spektrum von **56** in Hexanlösung bei Raumtemperatur (Standard: DPPH)

Komplex **56** konnte aus einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden und die Einkristalle wurden mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Abbildung 61 zeigt die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **56** und bestätigt die erwartete regioselektiv erfolgte Insertion des Pt-Fragmentes in die Si-*ipso*-C<sub>7</sub>-Bindung. Die Verbindung ist isostrukturell zu **45** und **46** und zum kürzlich beschriebenen Chromhomologen  $[\{(\text{PEt}_3)_2\text{PtSiMe}_2\}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cr}]$  ([2]Platinasilatrochrocenophan)<sup>[73b]</sup> und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Erwartungsgemäß sind die Metall-Ringkohlenstoff-Abstände aufgrund des kleineren Metallzentrums in **56** geringfügig kürzer als im entsprechenden Titankomplex **45** [2.191(2) - 2.274(3) Å vs. 2.184(3) - 2.333(3) Å] und konsequenterweise größer als im [2]Platinasilatrochrocenophan [2.141(5) - 2.201(4) Å]. Als Folge dessen nimmt **56** aufgrund der abnehmenden Metallatomradien in der 4s-Periode ( $\text{Ti} > \text{V} > \text{Cr}$ ) hinsichtlich der strukturellen Verzerrung eine Mittelstellung ein ( $\alpha = 10.6^\circ$  in **56** vs.  $13.5^\circ$  in **45** vs.  $7.5^\circ$  in [2]Platinasilatrochrocenophan). Darüberhinaus drückt

sich die geringere Verzerrung von **56** durch den Winkel  $\delta$  aus (siehe oben). Dieser Winkel ist konsequenterweise in **56** mit  $171.9^\circ$  größer als im isostrukturellen [2]Platinsilatroticenophan ( $\delta = 169.1^\circ$ ) und kleiner als im Chromhomologen ( $\delta = 174.9^\circ$ ). Die Insertion der  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Einheit in **54** führt zu einer ausgeprägten Spannungsabnahme, die sich vor allem durch die oben diskutierten Winkel  $\beta$  und  $\beta'$  beschreiben lässt. Die Winkel zwischen der Ringebene und der Si-*ipso*-C-Bindung zu den carbocyclischen Liganden sind jedoch trotz geringerem Ligand-Ligand-Abstand ( $3.38 \text{ \AA}$  in Trovacen vs.  $3.48 \text{ \AA}$  in Troticen) für Verbindung **56** marginal größer als in **45** ( $\beta = 5.8$  und  $\beta' = 7.0^\circ$  für **56** vs.  $\beta = 3.8^\circ$  und  $\beta' = 6.8^\circ$  für **45**). Generell jedoch sind diese Winkel aufgrund der Spannungsabnahme deutlich kleiner als in den einatomverbrückten Homologen (siehe oben) und ungefähr in der gleichen Größenordnung wie im zweiatomverbrückten  $[\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{V}]$  ( $\beta = 18.1$  und  $\beta' = 5.6^\circ$ ).

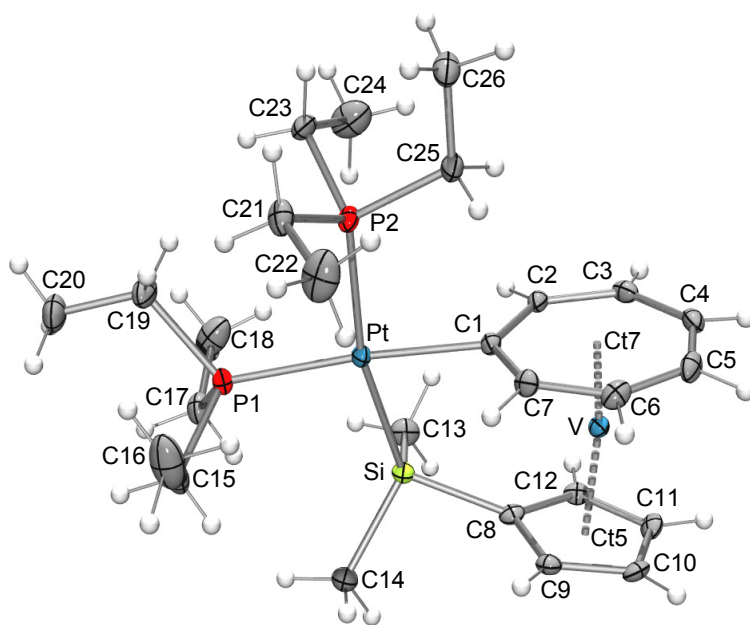


Abb. 61: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **56**; Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Pt-P1 2.3020(7), Pt-P2 2.3849(6), Pt-Si 2.3900(6), Pt-C1 2.092(2), V-C1 2.191(2), V-C2 2.183(3), V-C3 2.186(3), V-C4 2.189(3), V-C5 2.192(3), V-C6 2.176(3), V-C7 2.168(3), V-C8 2.209(3), V-C9 2.222(3), V-C10 2.267(3), V-C11 2.274(3), V-C12 2.236(3), V-Ct7 1.446, V-Ct5 1.888, Si-C8 1.894(3); P1-Pt-P2 99.38(2), P1-Pt-Si 92.37(2), P2-Pt-C1 84.89(7), Si-Pt-C1 83.59(7), Ct7-V-Ct5  $171.9$ , Tiltwinkel  $\alpha = 10.6^\circ$ .

Wie in den isostrukturellen Titan- und Chromderivaten ist das Platinzentrum in **56** von zwei chemisch inäquivalenten Triäthylphosphan-Liganden geringfügig verzerrt quadratisch planar umgeben. Dabei ist auch der Pt-P2-Abstand mit  $2.3849(6) \text{ \AA}$  aufgrund des *trans*-Effektes der Silyleinheit länger als der Pt-P1-Abstand [ $2.3020(7) \text{ \AA}$ ]. Beide Bindungslängen korrelieren

jedoch mit den entsprechenden Pt-P-Abständen des Titan- und des Chrom-Homologen [Pt-P1 2.2962(9) und Pt-P2 2.3874(6) Å in **45** bzw. Pt-P1 2.3057(12) und Pt-P2 2.3745(10) Å in [2]Platinasilatrochrocenophan].

Wie bereits oben erläutert wurde, zeigt die Molekülstruktur von **56**, dass die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  mit **54** ausschließlich zu einem Produkt führt, bei dem die Si-*ipso*-C-Bindung zum Siebenring oxidativ an das Platinzentrum unter Ausbildung der Platin(II)-Spezies addiert wurde. Aus dem in Kapitel 2.4.2 diskutierten und für [1]Ferrocenophane beschriebenen Mechanismus der metallkatalysierten Ringöffnungspolymerisation geht hervor, dass diese Insertion der Initiierungsschritt des Katalysezyklusses ist. Daran anschließend kann nach Abspaltung der Phosphan-Liganden ein weiteres *ansa*-Metallozen oxidativ addiert werden und die darauf folgende reduktive Eliminierungsreaktion führt letztendlich zum Oligomer, in das weitere Moleküle eingebaut werden können (Abbildung 50). Oben konnte gezeigt werden, dass die platinkatalysierte ROP von **33** durch Umsetzung mit katalytischen Mengen von **45** bei erhöhten Temperaturen (80 °C) und vergleichsweise lange Reaktionsdauern (ca. 60 h) zu zyklischen Oligomeren führt.

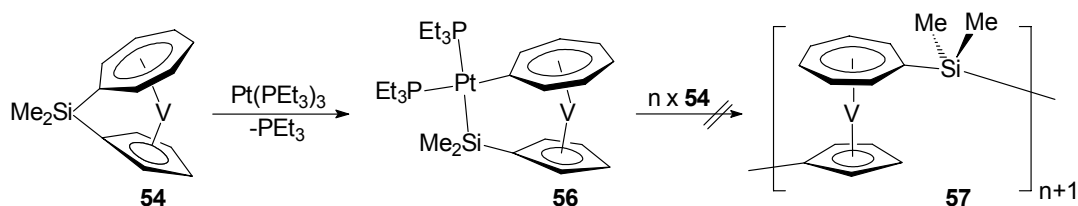


Abb. 62: Untersuchungen zur platinkatalysierten ROP von [1]Silatrovacenophan **54**

In Analogie zur ROP von **33** wurde die Reaktivität von **56** gegenüber **54** untersucht. Dazu wurde eine Toluollösung von **54** mit katalytischen Mengen von **56** (3 mol-%) versetzt und die Reaktionsmischung auf 100 °C für mehrere Stunden erwärmt. Im Gegensatz zur ROP von **33** konnte jedoch in diesem Fall keine Veränderung der Farbe der Reaktionsmischung beobachtet werden. Auch das bei der ROP von **33** beobachtete Ausfällen eines Feststoffes, der eindeutig als Polymer charakterisiert werden konnte, wurde unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Offensichtlich ist die für die Katalyse notwendige Abspaltung der Phosphan-Liganden unter diesen Reaktionsbedingungen gehindert und die Insertion weiterer Monomereinheiten nicht erfolgt.

### 2.5.3 Oxidation von [1]Silatrovacenophan

Neben den Untersuchungen zur ringöffnenden Polymerisation wurden Versuche unternommen, **54** durch Einelektronenoxidationsreaktionen in die zu **33** isovalenzelektronischen, kationischen 16-Valenzelektronen-Spezies zu überführen. Eine derartige Einelektronenoxidation konnte für das unverbrückte Derivat Trovacen (**9**) beschrieben werden. Hier führte die Umsetzung mit Iod in Diethylether zur spontanen Ausfällung eines analysereinen rotbraunen Feststoffes, der in Wasser, Diethylether und Benzol vollkommen unlöslich ist. Anhand von Leitfähigkeitsmessungen konnte belegt werden, dass das Produkt aus zwei Ionen besteht und somit als Triiodid  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}]\text{I}_3$  zu bezeichnen ist.<sup>[148]</sup> Im verbrückten Derivat **54** führte die analoge Umsetzung mit  $\text{I}_2$  in Diethylether ebenfalls zur Fällung eines rotbraunen, sehr luftempfindlichen Feststoffes, der vollkommen unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln ist. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung des Produktes war jedoch nicht möglich. Die Elementaranalyse des Feststoffes zeigte zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte, so dass vermutet wird, dass das Produkt als Diethylether-Agglomerat des Typs  $[\text{54}]\text{I}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  vorliegt.

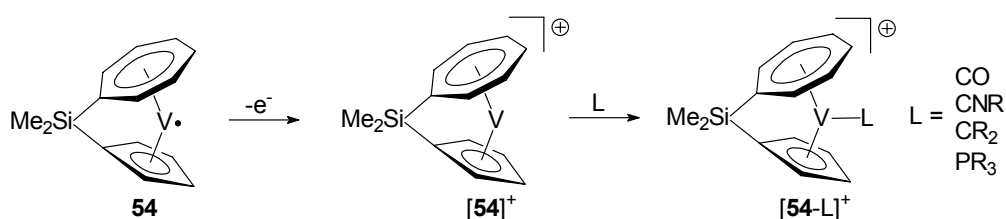


Abb. 63: Mögliche Oxidation von **54** zur 16-VE-Spezies  $[\text{54}]^+$  und Koordination von Liganden

Im Rahmen der Charakterisierung des Produktes wurden Versuche unternommen, Einkristalle von  $[\text{54}]\text{I}_3$  für die Strukturbestimmung zu erhalten. Auch wenn die Verbindung die Tendenz zur Ausbildung nadelförmiger Kristalle zeigt, war die Isolierung röntgenfähiger Einkristalle nicht möglich. Neben der Oxidation mit  $\text{I}_2$  wurden weiterführende Versuche unternommen, **54** durch andere Oxidationsreagenzien in das entsprechende Kation  $[\text{54}]^+$  zu überführen. Dazu wurde in ersten Experimenten eine Lösung von **54** in THF mit einer äquimolaren Menge von Silbertetrafluoroborat ( $\text{AgBF}_4$ ) in THF versetzt. Bei Zugabe konnte sofort die Fällung eines schwarzen Feststoffes und ein Farbumschlag von violett nach grün beobachtet werden, der auf die mögliche Oxidation von **54** zu  $[\text{54}]\text{BF}_4$  unter Ausbildung von elementarem Silber hinweist. Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des dunkelgrünen Filtrates jedoch zeigte neben dem Lösungsmittelsignal keine weiteren Protonenresonanzen. Die massenspektrometrische und elementaranalytische Charakterisierung lieferten keine

eindeutigen Ergebnisse auf die Ausbildung der kationischen Spezies **[54]**BF<sub>4</sub>. Daraufhin wurde das Experiment in Anwesenheit von *tert*-Butylisocyanid wiederholt, um die kationische Spezies als Addukt des Typs **[54-L]**BF<sub>4</sub> abzufangen. Auch in diesem Fall führte die Umsetzung nicht zum gewünschten Produkt. Weitere Oxidationsversuche mit Silbertriflat (AgSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) und Ferroceniumhexafluorophosphat (FcPF<sub>6</sub>) blieben bis dato ebenfalls ohne Ergebnis.

## 2.6 *Reaktivität von unverbrückten Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexen*

### 2.6.1 *Strukturelle Charakterisierung und Reaktivität von $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}]$ gegenüber Isocyaniden*

Im Kapitel 2.1 wurde die Reaktivität von Trocicen (**19**) gegenüber neutralen  $2\text{ e}^-$ -Liganden beschrieben und es konnte später gezeigt werden, dass die Koordination an das Metallzentrum ausschließlich nach Verbrückung der carbocyclischen Ringe beobachtet werden kann und kein stabiles Addukt des unverbrückten Derivates bislang bekannt ist. Im Gegensatz dazu konnte die labile Wechselwirkung vergleichbarer Indenyl-Sandwichkomplexe des Typs  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{M}]$ ,  $\text{M} = \text{Zr}$  und  $\text{Hf}$  mit Phosphanen und Bisphosphanen gezeigt werden (siehe auch Kapitel 2.3.4). Jedoch gelang die strukturelle Charakterisierung nur beim dinuklearen Hafnium-Sandwichkomplex, der Dimethylphosphinoethan (dmpe) als verbrückenden Liganden trägt.<sup>[149]</sup> Diese Beobachtung verdeutlicht, dass die entsprechenden Cycloheptatrienyl-Zirkonium und -Hafnium-Derivate deutlich reaktiver gegenüber  $2\text{ e}^-$ -Liganden sind und die Koordination ohne Verbrückung der carbocyclischen Ringe möglich ist. Im Rahmen der Reaktivitätsstudien von Cht-Cp-Übergangsmetallkomplexen wurde in dieser Arbeit die Wechselwirkung vom unverbrückten Cht-Cp-Zirkonium-Sandwichkomplex Trozircen (**Tropylumzirkoniumcyclopentadienyl**) (**58**) gegenüber Alkyl- und Aryl-isocyaniden untersucht. **58** wurde erstmalig von *DE LIEFDJE MEIJER ET AL.*<sup>[150]</sup> durch Reduktion von (Cyclopentadienyl)zirkoniumtrichlorid mit Isopropylmagnesiumchlorid in Anwesenheit von Cycloheptatrien synthetisiert. In Analogie zur Synthese von Trocicen konnte in dieser Arbeit **58** durch Reduktion von  $\text{CpZrCl}_3$  bzw.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit Magnesium,  $\text{C}_7\text{H}_8$  und katalytischen Mengen  $\text{FeCl}_3$  mit ca. 26 % Ausbeute isoliert werden. Nach Sublimation ( $140\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $10^{-2}\text{ mbar}$ ) ist **58** als purpurfarbener, luftempfindlicher Feststoff erhältlich, der sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln löslich. Lösungen von **58** in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF zeigen eine orangegelbe Farbe, die auf eine mögliche Wechselwirkung der freien Elektronenpaare in THF mit dem Metallzentrum hinweisen könnte. Entsprechend der erwarteten Struktur zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **58** in  $d^6$ -Benzol zwei Singulets bei 5.24 und 5.23 ppm, die den Fünfring- und den Siebenringprotonen-Resonanzen der carbocyclischen Liganden zuzuordnen sind. Im Gegensatz dazu beobachtet man die Siebenringresonanz im Trocicen tieffeldiger bei 5.42 ppm während die Fünfringresonanz mit 4.90 ppm im höheren Feld detektiert wird. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen sind im Vergleich zum Titanderivat verschoben und werden beide



tieffeldiger bei 80.5 ( $C_7H_7$ ) und 101.0 ppm ( $C_5H_5$ ) gefunden (84.3 ppm ( $C_7H_7$ ) und 94.9 ppm ( $C_5H_5$ ) im Troticen). Die beobachteten chemischen Verschiebungen korrelieren jedoch mit bereits früher veröffentlichten NMR-Daten von  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr]$ .<sup>[151]</sup>

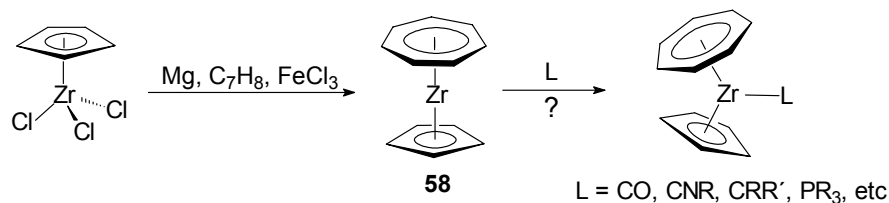


Abb. 64: Synthese und Reaktivität von **58**

Da  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5Me_5)Zr]$  der bis dato einzige strukturell charakterisierte Cht-Cp-Zr-Komplex ist,<sup>[152]</sup> wurde mit **58** im Rahmen der Arbeit eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen vorgenommen. Abbildung 65 zeigt die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **58**. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmna*. Anhand

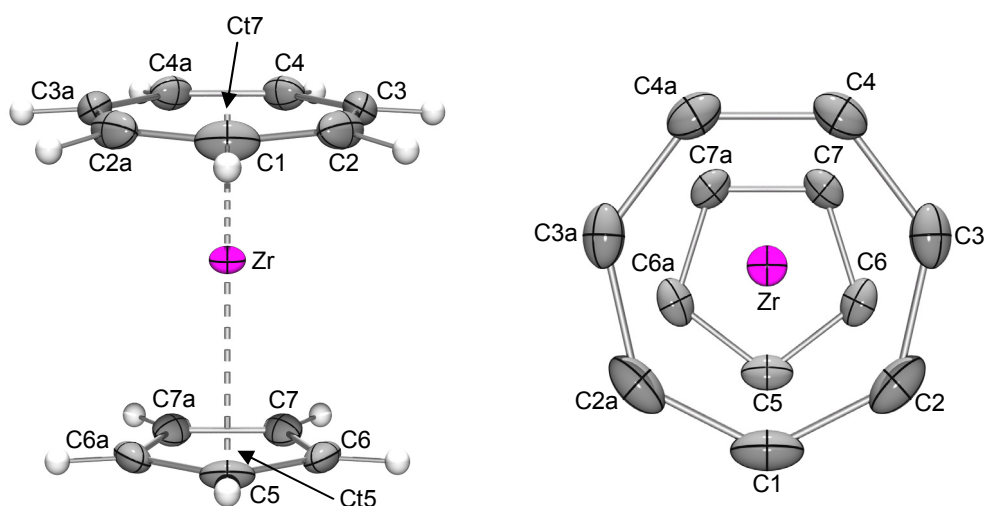


Abb. 65: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Trozircen (**58**); Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): C1-Zr 2.323(2), C2-Zr 2.3295(16), C3-Zr 2.3384(16), C4-Zr 2.3416(15), C5-Zr 2.494(2), C6-Zr 2.5009(15), C7-Zr 2.5037(15), C1-C2 1.423(2), C2-C3 1.420(2), C3-C4 1.418(2), C4-C4a 1.424(2), C5-C6 1.410(2), C6-C7 1.407(2), C7-C7a 1.408(2), Ct7-Zr 1.664, Ct5-Zr 2.195; C1-C2-C3 128.77(16), C2-C3-C4 128.59(15), C3-C4-C4a 128.55(14), C2-C1-C2a 128.17(19), C5-C6-C7 107.89(14), C6-C7-C7a 108.09(13), C6-C5-C6a 108.04(18), Ct7-Zr-Ct5 175.41 Symmetrieoperation für äquivalente Atompositionen: x, 0.5-y, z.

der gezeigten Molekülstruktur ist zu erkennen, dass beide carbocyclischen Ringe fast vollständig planar zueinander angeordnet sind und der Ringcentroid-Metall-Ringcentroid-Winkel mit 175.4° nur geringfügig von idealen 180° abweicht. Beide Liganden gehen eine nahezu perfekte  $\eta^7$ - bzw.  $\eta^5$ -Koordination mit dem Zentralmetall ein. Das Zirkonium und jeweils ein Kohlenstoffatom der Liganden befinden sich auf einer kristallographischen Spiegelebene. Im Gegensatz zum permethylierten Derivat  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5Me_5)Zr]$ <sup>[152]</sup> gehen

die carbocyclischen Liganden eine gestaffelte Konformation ein. Die Metall-Kohlenstoffabstände sind zum Siebenringliganden signifikant kürzer als zum Fünfringliganden [Zr-C<sub>7</sub> 2.323(2) - 2.342(2) Å; Zr-C<sub>5</sub> 2.494(2) - 2.504(2) Å]. Diese Beobachtung wurde ebenfalls im homologen Titansandwichkomplex gemacht, die auf die starke Wechselwirkung zwischen dem Siebenringliganden und dem Zentralmetall zurückzuführen ist. Aufgrund des größeren Metallzentrums sind die Bindungslängen in **58** größer als in **19** [Ti-C<sub>7</sub> 2.202(1)-2.217(1) Å; Ti-C<sub>5</sub> 2.3213(8)-2.3375(8) Å]. Als Folge dessen sind die Abstände zwischen dem Metallzentrum und den Ringmittelpunkten in **58** (Zr-Ct7 1.664 Å und Zr-Ct5 2.195 Å) ebenfalls erwartungsgemäß größer als im Titanhomologen (Ti-Ct7 1.49 Å und Ti-Ct5 1.99 Å). Diese Tatsache lässt vermuten, dass **58** im Gegensatz zu **19** reaktiv gegenüber  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor-Liganden sein sollte und Addukte des Typs **58**-L (L = z. B. CO, CNR, CR<sub>2</sub>, PR<sub>3</sub>) ohne Reaktionsraumöffnung durch Verbrückung der carbocyclischen Liganden gebildet werden können. Tatsächlich kann ein Farbumschlag von purpur nach orange beobachtet werden, wenn Lösungen von **58** mit äquimolaren Mengen *tert*-Butylisocyanid bzw. 2,6-Dimethylphenylisocyanid versetzt werden. Nach Kristallisation konnten die Addukte **58**-CN*t*Bu bzw. **58**-CN-*o*-Xy mit nahezu quantitativen Ausbeuten in Form orangefarbener bzw. roter Kristalle isoliert werden.

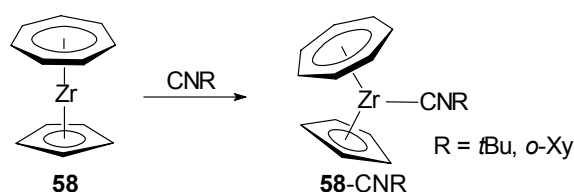


Abb. 60: Reaktion von Trozircen (**58**) mit den Isocyaniden CN*t*Bu und CN-*o*-Xy

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Produkte kann eine im Vergleich zu **58** hochfeldverschobene Siebenringprotonenresonanz beobachtet werden, die in **58**-CN*t*Bu und in **58**-CN-*o*-Xy bei 4.89 ppm gefunden wird. Im Gegensatz dazu ist die Resonanz der Fünfringprotonen in beiden Komplexen tieffeldverschoben von 5.24 ppm in **58** zu 5.42 ppm in **58**-CN*t*Bu bzw. 5.46 ppm in **58**-CN-*o*-Xy. Für die <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Isocyanid-Addukte wird eine im Vergleich zu **58** geringfügige chemische Verschiebung beobachtet, die den umgekehrten Trend aufweist als in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die Kohlenstoffresonanzen des Siebenrings werden bei 81.3 ppm (**58**-CN*t*Bu) bzw. 82.0 ppm (**58**-CN-*o*-Xy) beobachtet und sind somit gegenüber **58** entschirmt, während die Kohlenstoffresonanzen der Fünfringprotonen hochfeldverschoben bei 98.3 ppm (**58**-CN*t*Bu) bzw. 98.4 ppm (**58**-CN-*o*-Xy) beobachtet werden. Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigen intensive CN-Valenzschwingungsbanden bei 2156 cm<sup>-1</sup> (**58**-CN*t*Bu

in KBr) und  $2134\text{ cm}^{-1}$  (**58**-CN-*o*-Xy in THF), die im Vergleich zu den unkoordinierten Isocyaniden unwesentlich verschoben vorliegen ( $2132\text{ cm}^{-1}$  für CN*t*Bu in THF und  $2123\text{ cm}^{-1}$  für CN-*o*-Xy in KBr).<sup>[153]</sup> Diese Tatsache verdeutlicht, dass die Metall-Ligand-Rückbindung im direkten Vergleich zu typischen Zr(II)-Komplexen schwach ausgeprägt ist. Beispielsweise werden für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CN-}o\text{-Xy})_2]$  CN-Schwingungsbanden bei  $2027$  und  $1912\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die somit aufgrund des stärkeren Rückbindungsanteils im Vergleich zu **58**-CN-*o*-Xy bei deutlich geringeren Energien beobachtet werden.<sup>[154]</sup> Im permethylierten Derivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{CN-}o\text{-Xy})_2]$  werden diese Banden bei  $1995$  und  $1938\text{ cm}^{-1}$  gefunden.<sup>[155]</sup> In gemischten Carbonyl-Isocyanid-Komplexen wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})(\text{CNR})]$  jedoch findet man aufgrund der dominierenden  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Carbonylliganden für die CN-Valenzschwingung höhere Werte. Im Falle des *tert*-Butylisocyanid-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})(\text{CN}t\text{Bu})]$  werden intensive Banden bei  $1838\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ) bzw.  $2185\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ) und für den *ortho*-Xylol-Isocyanid-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})(\text{CN-}o\text{-Xy})]$  bei  $1842\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ) bzw.  $2010\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ) gefunden.<sup>[156]</sup> Im Gegensatz dazu findet man für typische Zr(IV)-Verbindungen ( $d^0$ ) Werte über  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Beispielsweise wird für den kationische Zr(IV)-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\text{CN}t\text{Bu})]^+$  die CN-Valenzschwingung bei  $\nu = 2209\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[157]</sup> Das Isocyanid-Addukt des verwandten Cyclooctatetraenyl-Sandwichkomplexes  $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Zr}]$  zeigt eine CN-Schwingungsbande bei  $\nu = 2176\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[158]</sup> Im Gegensatz dazu ist die Schwingungsbande der CN-Valenzschwingung des isolobalen tetramethylethylenverbrückten *ansa*-Chromocen-Adduktes  $[\text{Me}_4\text{C}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}(\text{CN}t\text{Bu})]$  bei  $\nu = 1835\text{ cm}^{-1}$  und im dimethylsilylverbrückten Pendant  $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}]$  bei  $1950\text{ cm}^{-1}$  zu finden.<sup>[159,160]</sup> Schließlich kann für die Monoisocyanid-Komplexe von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}]$  die CN-Schwingungsbande bei  $1822$  bzw.  $1845\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden.<sup>[161,162]</sup>

Von beiden Isocyanid-Addukten konnten Kristalle durch Kühlen gesättigter THF-Lösungen auf  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Eine vollständige Verfeinerung der kristallographischen Daten konnte im Falle des *ortho*-Xylol-Isocyanidadduktes **58**-CN-*o*-Xy aufgrund von Fehlordnungen im Kristall nicht durchgeführt werden. Die Daten liefern jedoch die Konformation des Isocyanidliganden. Wie in **33**-CN-*o*-Xy beobachtbar, steht der Ligand mit seinem Phenylring orthogonal zur Ring-Ringebene von **58**. Eine vollständige Verfeinerung der strukturellen Daten war jedoch im Falle des *tert*-Butylisocyanid-Adduktes **58**-CN*t*Bu möglich und Abbildung 67 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur.

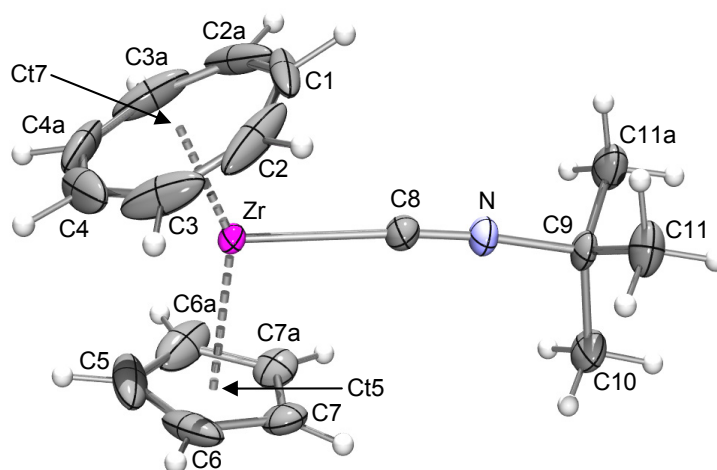


Abb. 67: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **58-CNtBu**; Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1-Zr 2.429(3), C2-Zr 2.375(4), C3-Zr 2.330(3), C4-Zr 2.386(2), C5-Zr 2.515(3), C6-Zr 2.527(3), C7-Zr 2.532(2), C8-Zr 2.376(3), C8-N 1.150(4), N-C9 1.466(4), C1-C2 1.419(4), C2-C3 1.384(6), C3-C4 1.372(5), C4-C4a 1.347(6), C5-C6 1.405(4), C6-C7 1.392(4), C7-C7a 1.397(3), C9-C10 1.525(4), C9-C11 1.519(3), Ct7-Zr 1.758, Ct5-Zr 2.229; C1-C2-C3 127.3(3), C2-C3-C4 127.2(3), C3-C4-C4a 130.4(3), C2-C1-C2a 128.7(3), C5-C6-C7 107.4(3), C6-C7-C7a 108.4(2), C6-C5-C6a 108.3(3), Zr-C8-N 175.5(2), C8-N-C9 174.1(3), Ct7-Zr-Ct5 149.36. Symmetrieeoperation für äquivalente Atompositionen: x, y, 0.5-z.

Das Molekül liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene, die durch das Zirkonium, die Ringatome C1 und C5 und die Isocyanidatome C8, N, C9 und C10 führt. Der strukturelle Vergleich der Metall-Kohlenstoffbindungen mit dem unverbrückten Derivat **58** verdeutlicht, dass die Koordination des Isocyanidliganden zu einer deutlichen Aufweitung der Abstände führt. Dieser Trend wurde ebenfalls bei der Koordination von CNtBu an **33** beobachtet (siehe Kapitel 2.3.2). Insbesondere die Zirkonium-Siebenringkohlenstoffabstände sind mit 2.330(3) - 2.429(3) Å größer als im Trozircen [Zr-C<sub>7</sub> 2.323(2) - 2.342(2) Å]. Dies spiegelt sich ebenso im Zirkonium-Siebenringmittelpunkt-Abstand wieder, der mit 1.758 Å im Isocyanid-Addukt um nahezu 0.1 Å länger ist als im unkoordinierten Derivat **58**. Die Zirkonium-Isocyanid-Kohlenstoffbindung ist mit 2.376(3) Å geringfügig länger als im bereits diskutierten kationischen Zr(IV)-Komplex [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Zr(CNtBu)]<sup>+</sup> [2.313(3) Å]. Ein nahezu identischer Wert wird für den COT-Komplex [(η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(η<sup>4</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Zr(CNtBu)] gefunden.<sup>[158]</sup> Die Zr-C-N-C-Einheit ist mit einem Zr-C8-N- und einem C8-N-C9-Winkel von 175.5(2)° bzw. 174.1(3)° nahezu linear angeordnet, was auf eine nahezu nicht ausgeprägte Metall-Ligand-Rückbindung hinweist. Die C8-N-Bindung ist mit 1.150(4) Å geringfügig länger als im unkoordinierten Isocyanid.<sup>[163]</sup>

### 2.6.2 Dynamische NMR-spektroskopische Untersuchungen

Aus den oben diskutierten strukturellen und spektroskopischen Daten des Isocyanidadduktes **58**-CNtBu kann zusammenfassend gefolgert werden, dass die Wechselwirkung zwischen dem Zirkoniumzentrum und dem koordinierenden Liganden von schwacher Natur ist. Diese Tatsache kann ebenfalls NMR-spektroskopisch verfolgt werden, denn eine  $d^6$ -Benzol-Lösung von Trozircen mit einer substöchiometrischen Menge CNtBu zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lediglich ein Signalsatz für die Siebenring- und die Fünfringprotonen, was den mit Bezug zur NMR-Zeitskala schnellen Austausch des Liganden verdeutlicht. Abbildung 68 zeigt  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer Mischung von **58** mit 40 mol-% CNtBu bei verschiedenen Temperaturen. Bei Raumtemperatur konnte jeweils nur ein Signal für den Siebenring und den Fünfring beobachtet werden. Sukzessives Kühlen der Reaktionsmischung führt zur Verbreiterung der Signale, die schließlich bei ca.  $-40^\circ\text{C}$  koaleszieren. Weiteres Abkühlen resultiert in der Aufspaltung der Protonenresonanzen von **58** und **58**-CNtBu. Aus der Koaleszenztemperatur ( $T_C$ ) und der Aufspaltung der Resonanzen in Hertz ( $\Delta\nu$ ) kann mit  $\Delta G^* = 4.57 T_C \cdot (22.96 + \ln(T_C/\Delta\nu))$  die Aktivierungsenergie ( $\Delta G^*$ ) für diesen Austausch näherungsweise bestimmt werden,<sup>[164]</sup> die sich für  $\mathbf{58} + \text{CNtBu} \rightleftharpoons \mathbf{58}\text{-CNtBu}$  zu  $\Delta G^* \sim 46 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet.

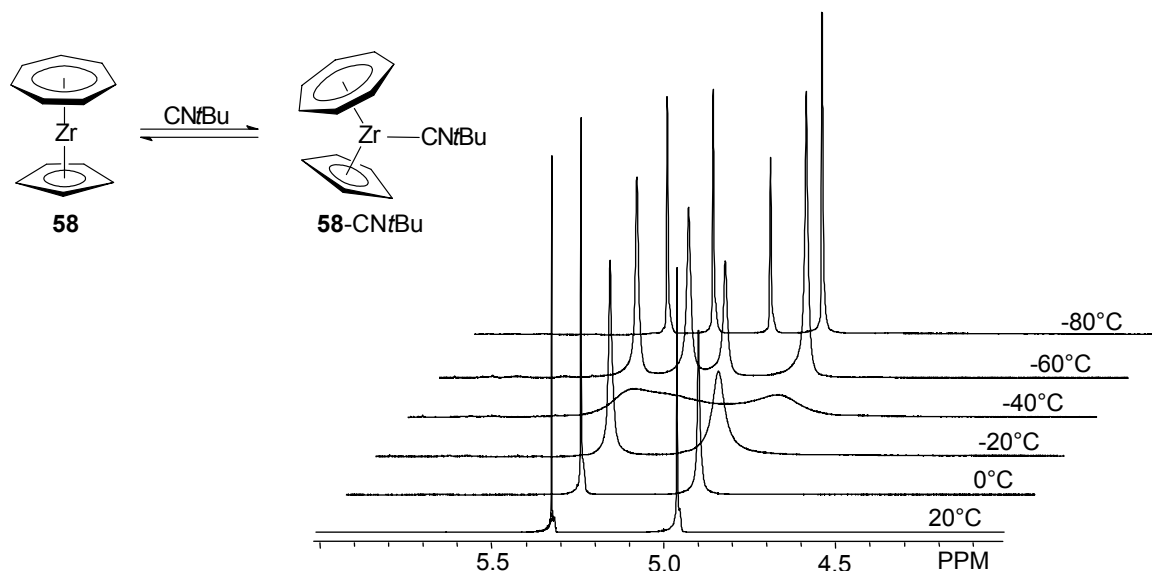


Abb. 68:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung von **58** mit CNtBu in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei verschiedenen Temperaturen

Da die chemische Verschiebung der Protonenresonanzen des Sieben- und des Fünfrings oberhalb der Koaleszenztemperatur abhängig von der Konzentration des Isocyanidliganden ist, kann in Analogie zu den in Kapitel 2.3.3 und 2.3.5 beschriebenen Studien durch Titration von **58** mit CNtBu die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  bei verschiedenen Temperaturen für den

Austausch bestimmt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_C$  sind schließlich mit der van't Hoff'schen Beziehung zwischen  $K_C$  und  $T$  durch Auftragung von  $\ln K_C$  gegen  $1/T$  aus der Steigung ( $\Delta H^\circ/R$ ) und dem Achsenabschnitt ( $\Delta S^\circ/R$ ) die thermodynamischen Parameter  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  und schließlich aus der Gibbs-Helmholtz-Beziehung ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ) die freie Standardenthalpie  $\Delta G^\circ$  für den Austausch bestimmbar. Für die mathematische Behandlung dieses Verfahrens soll auf Kapitel 2.3.3 verwiesen werden. An dieser Stelle seien lediglich die für die Berechnung relevanten Formeln aufgeführt. Aus den aus der Titration von **58** mit  $\text{CNtBu}$  erhaltenen chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen kann durch Auftragung der reziproken Änderung der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta^{-1}$  gegen die reziproke Isocyanidkonzentration  $[\text{CNtBu}]^{-1}$  nach

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{\Delta\delta_{\max} \cdot K_C} \cdot \frac{1}{c(\text{CNtBu})} + \frac{1}{\Delta\delta_{\max}} \quad \text{Gl. (2.6.2.1)}$$

die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  des Austausches bei der jeweiligen Temperatur durch den Achsenabschnitt und die Steigung der linearen Regression der Datenpunkte bestimmt werden. In Abbildung 69 ist die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR- und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Siebenring- und der Fünfringatome in Abhängigkeit von der Isocyanidkonzentration (0 - 100 mol-%) beispielhaft für 20 °C aufgetragen. Aus dem Diagramm kann entnommen werden, dass die Protonenresonanz des Siebenrings bei Koordination des Liganden die größte chemische Verschiebung erfährt. Im unkoordinierten Komplex wird die Resonanz bei 5.20 ppm gefunden, die sich bei 100 mol-% Isocyanid um ca. 0.4 ppm hochfeldig nach 4.80 ppm verschiebt. Die Fünfringprotonenresonanz dagegen wird nur marginal entschirmt bei 5.38 ppm detektiert. Der umgekehrte Trend wird bei den Kohlenstoffatomresonanzen der carbocyclischen Ringe beobachtet. Hier erfährt die Resonanz der Siebenringkohlenstoffatome eine Tieffeldverschiebung (80.1 - 80.9 ppm), während die Fünfringkohlenstoffresonanz hochfeldig verschoben wird (100.7 - 98.0 ppm). Bei Zugabe von zusätzlichem  $\text{CNtBu}$  (120 - 200 mol-%) konnte keine signifikante Verschiebung der Protonen- und der Kohlenstoffsignale beobachtet werden, was die Koordination eines zweiten Moleküls Isocyanid unter diesen Bedingungen unwahrscheinlich werden lässt. Abbildung 70 zeigt die Auftragung von  $1/\Delta\delta$  gegen  $1/c(\text{CNtBu})$  der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Datenpunkte nach Gleichung 2.6.2.1 und ihre linearen Regressionen.

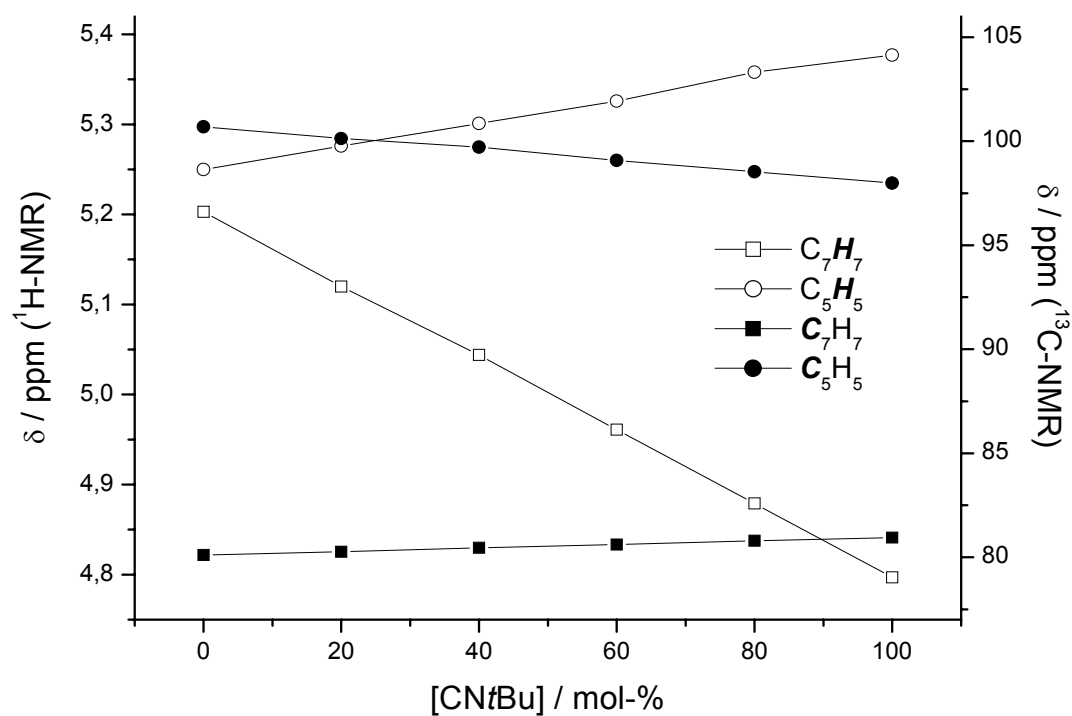


Abb. 69: Verschiebung der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Resonanzen bei der Titration von **58** mit CNtBu bei 20 °C in  $d^8$ -Toluol

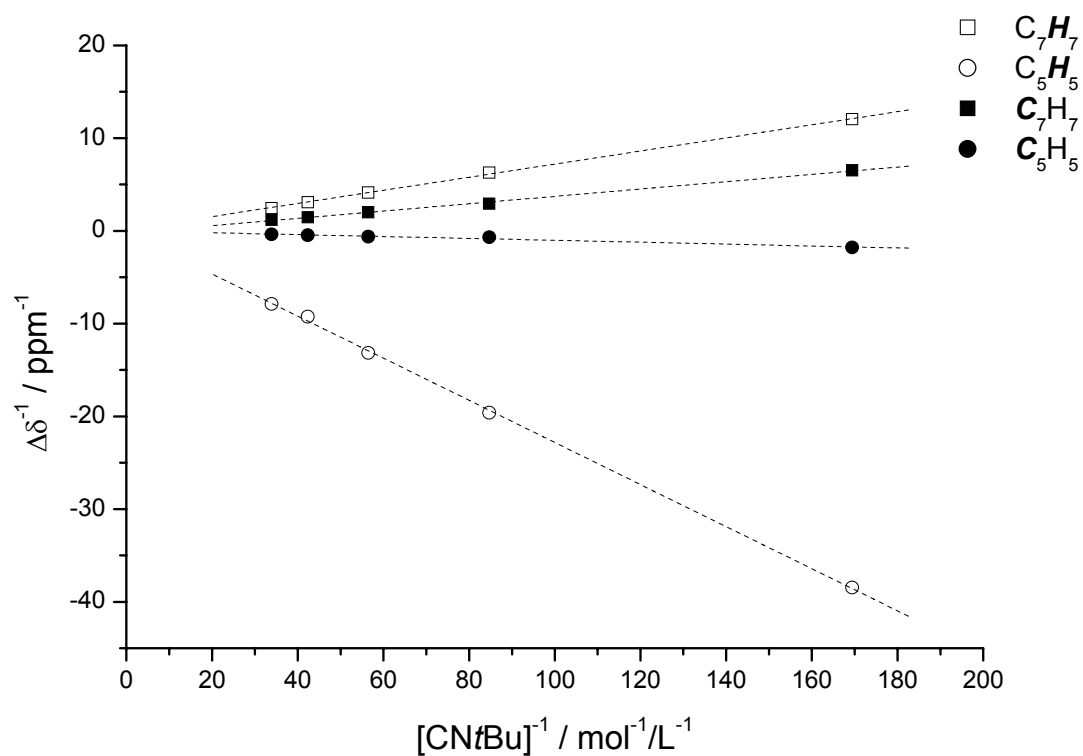


Abb. 70: Benesi-Hildebrandt-Diagramm der NMR-Titration von **58** mit CNtBu bei 20 °C in  $d^8$ -Toluol

Dieses Verfahren kann jedoch lediglich oberhalb der Koaleszenztemperatur durchgeführt werden. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_C$  bei  $-60\text{ °C}$  und bei  $-80\text{ °C}$  kann mit den Integralverhältnissen der Produkt- und der Eduktsignale durchgeführt werden. Die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  für die Reaktion  $\mathbf{58} + \text{CNtBu} \rightleftharpoons \mathbf{58}\text{-CNtBu}$  ergibt sich zu

$$K_C = \frac{c(\text{ZrCNtBu})}{c(\text{Zr}) \cdot c(\text{CNtBu})}. \quad \text{Gl. (2.6.2.2)}$$

Im Gleichgewicht gilt für die Isocyanidkonzentration

$$c(\text{CNtBu}) = c_0(\text{CNtBu}) - c(\text{ZrCNtBu}). \quad \text{Gl. (2.6.2.3)}$$

Damit folgt aus Gleichung 2.6.2.2 für die Gleichgewichtskonstante  $K_C$

$$K_C = \frac{c(\text{ZrCNtBu})}{c(\text{Zr})} \cdot \frac{1}{c_0(\text{CNtBu}) - c(\text{ZrCNtBu})}. \quad \text{Gl. (2.6.2.4)}$$

Die Konzentration des Adduktes ist im Gleichgewicht gegeben durch

$$c(\text{ZrCNtBu}) = \chi_{\text{ZrCNtBu}} \cdot c_0(\text{Zr}). \quad \text{Gl. (2.6.2.5)}$$

Mit

$$\chi_{\text{ZrCNtBu}} = \frac{c(\text{ZrCNtBu})}{c(\text{Zr}) + c(\text{ZrCNtBu})} \quad \text{Gl. (2.6.2.6)}$$

wird aus Gleichung 2.6.2.4

$$K = \frac{c(\text{ZrCNtBu})}{\underbrace{c(\text{Zr})}_A} \cdot \frac{1}{c_0(\text{CNtBu}) - \underbrace{\frac{c(\text{ZrCNtBu})}{c(\text{Zr}) + c(\text{ZrCNtBu})} \cdot c_0(\text{Zr})}_B}. \quad \text{Gl. (2.6.2.7)}$$

Die Terme  $A$  und  $B$  können aus den Integralverhältnissen der NMR-Signale bestimmt werden. Da die Anfangskonzentration des Isocyanides  $c_0(\text{CNtBu})$  und die Anfangskonzentration von Trozircen  $c_0(\text{Zr})$  bekannt sind, kann die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  mit Hilfe von Gleichung 2.6.2.7 für  $-60$  und  $-80\text{ °C}$  berechnet werden. Tabelle 4 zeigt zusammenfassend die aus der Titration von  $\mathbf{58}$  mit CNtBu experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten bei



verschiedenen Temperaturen. Darüber hinaus sind aus den van't Hoff-Diagrammen ( $\ln K_C$  gegen  $T^{-1}$ ) ermittelten thermodynamischen Daten der Reaktion aufgeführt.

Tabelle 4: Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Daten der Reaktion von **58** mit CNtBu

Temperatur / K	$K_C / M^{-1}$			
	$C_7H_7$ ( $^1H$ -NMR)	$C_5H_5$ ( $^1H$ -NMR)	$C_7H_7$ ( $^{13}C$ -NMR)	$C_5H_5$ ( $^{13}C$ -NMR)
193.15	$4804 \pm 3560$	$3018 \pm 1620$	n. b.	$2.05 \pm 0.06$
213.15	$3652 \pm 2335$	$2818 \pm 1287$	n. b.	$2.08 \pm 0.20$
253.15	$18.6 \pm 10.9$	$17.6 \pm 10.0$	$17.8 \pm 10.8$	$1.79 \pm 0.36$
273.15	$5.3 \pm 2.4$	$3.9 \pm 1.2$	$5.0 \pm 5.4$	$1.55 \pm 0.40$
293.15	$1.9 \pm 1.3$	$0.5 \pm 1.3$	$1.1 \pm 1.3$	$0.71 \pm 0.37$
$\Delta H^\circ$ [kJ mol $^{-1}$ ]	$-40.8 \pm 5.2$	$-43.3 \pm 6.2$	$-43.2 \pm 4.1$	$-30.9 \pm 11.0$
$\Delta S^\circ$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ]	$-134 \pm 21.8$	$-149 \pm 26.0$	$-146 \pm 15.1$	$-99.6 \pm 40.3$
$\Delta G^\circ$ (298 K) [kJ mol $^{-1}$ ]	$-0.86 \pm 0.25$	$-1.00 \pm 0.29$	$-0.35 \pm 0.70$	$-1.20 \pm 0.91$
$\Delta H^\circ_{av}$ [kJ mol $^{-1}$ ]	<b><math>-39.6 \pm 6.6</math></b>			
$\Delta S^\circ_{av}$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ]	<b><math>-132.2 \pm 25.8</math></b>			
$\Delta G^\circ_{av}$ (298 K) [kJ mol $^{-1}$ ]	<b><math>-0.85 \pm 0.54</math></b>			

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich wird, liegen die aus der Titration von **58** mit CNtBu erhaltenen thermodynamischen Daten der Protonen- und der Kohlenstoffresonanzen ungefähr in der gleichen Größenordnung. Die Daten zeigen, dass die freie Standardenthalpie mit  $\Delta G^\circ_{av} = -0.85 \pm 0.54$  kJ mol $^{-1}$  geringfügig exergonisch ist. Sie liegt somit im gleichen Bereich, wie für die Reaktion von **33** mit CNtBu bestimmt wurde ( $\Delta G^\circ_{av} = -1.5 \pm 1.4$  kJ mol $^{-1}$ ). Im Gegensatz zur Reaktion von **33** mit CNtBu jedoch liefern hier die experimentellen Daten eine exotherme Reaktion und es berechnet sich eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta H^\circ_{av} = -39.6 \pm 6.6$  kJ mol $^{-1}$ , die mit einer Entropieänderung von  $\Delta S^\circ_{av} = -132.3 \pm 25.8$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$  verbunden ist. Die bereits im Kapitel 2.3.3 diskutierten und als isolobal zu **58** zu betrachtenden 16-Valenzelektronen-Triplet-Spezies  $[(\eta^5-C_5H_5)_2VI]$  und  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Cr]$  lieferten bei Umsetzung mit Kohlenmonoxid Reaktionsenthalpien von  $\Delta H^\circ = -54.4 \pm 4.2$  kJ mol $^{-1}$  bzw.  $\Delta H^\circ = -78.7 \pm 14.2$  kJ mol $^{-1}$ , die mit einer Änderung der Entropie von  $\Delta S^\circ = -144.8 \pm 14.2$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$  bzw.  $\Delta S^\circ = -251.0 \pm 8.4$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$  einhergehen.<sup>[100,101]</sup> Für die ebenfalls bereits schon diskutierte reversible Reaktion des Hauptgruppenmetallocens Decamethylcalciocen,  $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ca]$ , mit Kohlenmonoxid wird dagegen nur eine schwach exotherme Reaktion ( $\Delta H^\circ = -17.1 \pm 1.9$  kJ mol $^{-1}$  und  $\Delta S^\circ = -85.2 \pm 6.8$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ ) beobachtet.<sup>[102]</sup> Im Einklang mit der Tatsache, dass **33** lediglich eine schwache Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid eingeht (siehe Kapitel 2.3.1), verdeutlicht die für die Reaktion von **58** mit CNtBu ermittelte Reaktionsenthalpie ebenfalls eine schwache Zirkonium-Isocyanid-Wechselwirkung. In stabilen Isocyanidkomplexen, wie beispielsweise für die Reaktion von dem bereits oben diskutierten Dimer  $[Rh(PiPr_3)_2Cl]_2$  mit CNtBu konnte mit Hilfe von kalorimetrischen Messungen eine

Reaktionsenthalpie von  $\Delta H^\circ = -140.2 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt werden, die ausgeprägt exothermer Natur ist und somit die im Vergleich zu **58**-CN*t*Bu hohe Stabilität der Metall-Isocyanid-Bindung widerspiegelt.

### 2.6.3 DFT-Untersuchungen mit **58** bzw. **58**-CNR

Im Rahmen der Studien zur Reaktivität von Trozircen gegenüber Isocyaniden wurden neben den oben beschriebenen experimentellen Untersuchungen darüber hinaus theoretische Berechnungen von **58** bzw. den Addukten **58**-CNR mit R = *o*-Xy und *t*Bu durchgeführt. Im Vordergrund stand dabei, einen detaillierten Einblick in die elektronischen Strukturen, Bindungssituationen und Reaktivitäten dieser Komplexe zu bekommen. Die Berechnungen wurden mit dem *Gaussian03* Programmpaket durchgeführt.<sup>[165]</sup> Die Strukturen wurden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des B3LYP-Funktional optimiert.<sup>[166]</sup> Die optimierten strukturellen Daten sind zusammen mit den aus den Röntgenstrukturanalysen experimentell ermittelten Daten in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Experimentell und theoretisch ermittelte strukturelle Parameter<sup>a</sup> von **58** und **58**-CNR (R = *t*Bu, *o*-Xy)

	<b>58</b>		<b>58</b> -CN <i>t</i> Bu		<b>58</b> -CN- <i>o</i> -Xy
	experimentell <sup>b</sup>	berechnet <sup>c</sup>	experimentell <sup>b</sup>	berechnet <sup>c</sup>	berechnet <sup>c</sup>
Zr-Ct7 <sup>e</sup>	1.66	1.71	1.75	1.80	1.82
Zr-C <sub>7</sub>	2.323(2)-2.342(2)	2.369-2.375	2.330(3)-2.429(3)	2.374-2.505	2.378-2.506
Zr-C <sub>7 av.</sub>	2.335(2)	2.371	2.373(3)	2.434	2.441
C <sub>7</sub> -C <sub>7</sub>	1.418(2)-1.424(2)	1.421-1.432	1.347(6)-1.419(4)	1.404-1.43	1.397-1.435
C <sub>7</sub> -C <sub>7 av.</sub>	1.421(2)	1.426	1.385(5)	1.422	1.421
Zr-Ct5 <sup>e</sup>	2.20	2.24	2.23	2.28	2.27
Zr-C <sub>5</sub>	2.494(2)-2.504(2)	2.547-2.552	2.515(3)-2.532(2)	2.574-2.582	2.562-2.587
Zr-C <sub>5 av.</sub>	2.500(2)	2.550	2.527(3)	2.578	2.574
C <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.407(2)-1.410(2)	1.415-1.423	1.392(4)-1.405(4)	1.416-1.420	1.412-1.422
C <sub>5</sub> -C <sub>5 av.</sub>	1.408(2)	1.418	1.398(4)	1.418	1.417
Ct7-Zr-Ct5	175.6	180.0	149.4	149.2	148.6
Zr-CN			2.376(3)	2.378	2.355
C-N			1.150(4)	1.172	1.178
Zr-C-N			175.5(2)	177.6	179.3
C-N-R			174.1(3)	177.2	179.4

<sup>a</sup> Bindungslängen in Å und -winkel in ° angegeben

<sup>b</sup> Daten aus der Röntgenstrukturanalyse

<sup>c</sup> Daten aus der DFT-Rechnung (B3LYP 6-311G\*\*)

<sup>d</sup> Ct7 und Ct5 beschreiben die Ringmittelpunkte des Siebenring- bzw. des Fünfringliganden

<sup>e</sup> C<sub>7</sub> und C<sub>5</sub> beschreiben die Kohlenstoffatome des Siebenring- bzw. des Fünfringliganden

Der Vergleich der in Tabelle 5 präsentierten Daten verdeutlicht, dass die theoretisch ermittelten Bindungslängen und -winkel in guter Übereinstimmung mit den aus den Röntgenstrukturanalysen experimentell bestimmten Parameter sind.

Für den Sandwichkomplex **58** wurden die für die Metall-Ligand-Bindung relevanten Molekülorbitale mit entsprechenden Eigenwerten berechnet und Abbildung 71 zeigt die Darstellung der Kontourplots dieser Orbitale.

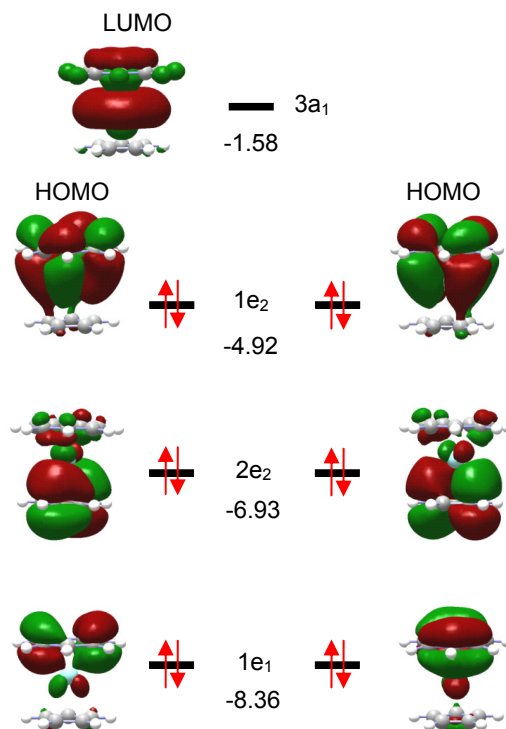


Abb. 71: Orbitalplots der relevanten Grenzorbitale von **58** mit Eigenwerten in eV

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass das Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) von **58** hauptsächlich am Metall lokalisiert ist und sich aus dem  $4d_z^2$ -Metallorbital und mit einem kleinen Beitrag aus dem  $a^1$ -Orbital des Siebenrings zusammensetzt. Die Metall-Ligand-Achse ist hierbei als z-Achse definiert. Die entarteten höchst besetzten Molekülorbitale (HOMOs) ( $1e^2$ ) enthalten sowohl vom Zirkonium als auch von den  $e^2$ -Orbitalen des Siebenrings signifikante Anteile. Diese Orbitale stellen die  $\delta$ -Wechselwirkung zwischen dem Cycloheptatrienyl-Ligand mit dem Metallzentrum dar und verdeutlichen den ausgeprägt kovalenten Charakter dieser Bindung. Die vier energetisch niedriger liegenden Orbitale beschreiben die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und dem Fünfring- ( $2e^1$ ) bzw. dem Siebenringliganden ( $1e^1$ ), wobei die  $2e^1$ -Orbitale hauptsächlich aus den  $C_5H_5-e^1$ -Orbitalen bestehen und diese Wechselwirkung als Folge dessen eher als ionisch beschrieben werden kann. Wie aus der Molekülstruktur des Adduktes **58-CNtBu** ersichtlich wurde (Abbildung 67), führt die Koordination des Isocyanides an das Metallzentrum zu einer Symmetrierniedrigung, die aus der Verkipfung der coplanaren carbocyclischen Liganden resultiert. Wie auch schon für die Verbrückung von **33** im Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde,

führt diese Symmetrierniedrigung zu einem LUMO mit  $a'$ -Symmetrie und einem HOMO mit  $a''$ -Symmetrie, die optimal für  $\sigma$ - und für  $\pi$ -Wechselwirkungen mit  $2e^-$ -Liganden ausgerichtet sind. Abbildung 72 zeigt LUMO, HOMO und HOMO-1 des eingefrorenen Cht-Zr-Cp-Fragmentes zusammen mit den Eigenwerten in eV.

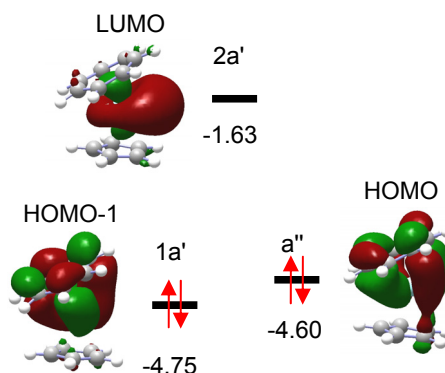


Abb. 72: Darstellung der Grenzorbitale des eingefrorenen Cht-Zr-Cp-Fragmentes mit Eigenwerten in eV

Abbildung 73 zeigt die Kontourplots von HOMO und HOMO-1 der berechneten Isocyanidaddukte **58**-CN*t*Bu und **58**-CN-*o*-Xy. Aus den Darstellungen ist zu entnehmen, dass die  $\sigma$ -Wechselwirkung die hauptsächliche Bindung zwischen Isocyanid und dem Cht-Zr-Cp-Fragment ausmacht, wobei diese Wechselwirkung nicht vereinfacht durch den HOMO-LUMO-Interaktions-Formalismus zwischen Zentralmetall und Liganden erklärt werden kann. Vielmehr sind zusätzliche  $C_7H_7$ - und  $C_5H_5$ -Orbitale mit  $a'$ -Symmetrie bei der Zr-CNR-Bindungsbildung beteiligt. Die höchst besetzten Orbitale der Addukte **58**-CNR in Abbildung 73 verdeutlichen, dass die HOMO-1 als bindende Linearkombinationen der LUMOs der Isocyanide und dem HOMO des Cht-Zr-Cp-Fragmentes betrachtet werden können. Auch wenn diese Wechselwirkung augenscheinlich von geringem Ausmaß ist, sorgt sie für die Stabilisierung der  $a''$ -Orbitale gegenüber den  $a'$ -Orbitalen, die zu den höchst besetzten Orbitalen in **58**-CNR werden und nicht zur Metall-Isocyanidbindung beitragen. Diese Wechselwirkung führt in **58**-CN-*o*-Xy dazu, dass der Isocyanidligand die vertikale Konformation bevorzugt (Abbildung 73). Dieser theoretisch ermittelte Befund konnte experimentell durch Bestimmung der Molekülstruktur an Einkristallen von **58**-CN-*o*-Xy bestätigt werden. Eine vollständige Verfeinerung der strukturellen Parameter konnte jedoch aufgrund von Fehlordnungen nicht durchgeführt werden, so dass die erhaltenen Daten lediglich als Konformationsbeweis herangezogen wurden.

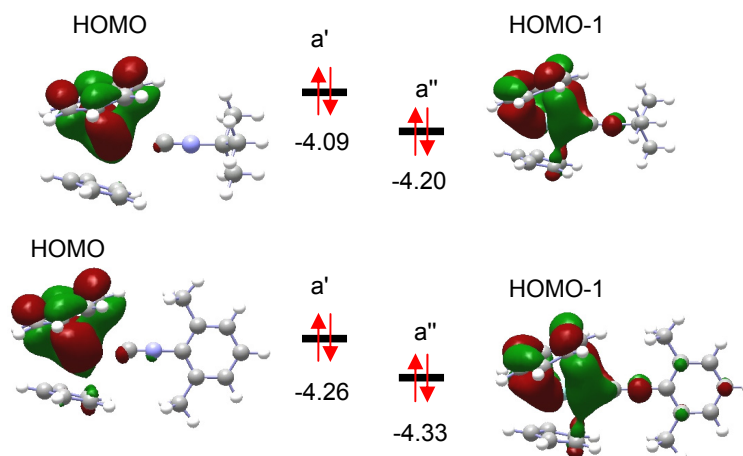


Abb. 73: Orbitalplots (HOMO und HOMO-1) von **58**-CNtBu (oben) und **58**-CN-*o*-Xy (unten) mit Eigenwerten in eV

Die mit Bezug zu den Liganden vertikale Orientierung des 2,6-Dimethylphenylisocyanides konnte bereits schon im Isocyanid-Addukt von **33** beobachtet werden (siehe Kapitel 2.3.2). Aus den theoretisch ermittelten Daten waren neben den energetischen Lagen und Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten der Orbitale die Enthalpie für die Reaktion von **58** mit CNtBu zugänglich. Der theoretisch berechnete Wert ist mit  $\Delta H^\circ = -36.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (für **58**-CN-*o*-Xy:  $\Delta H^\circ = -38.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten ( $\Delta H^\circ = -39.6 \pm 6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[167]</sup> Darüber hinaus waren aus den Berechnungen Daten über die CN-Valenzschwingung erhältlich, die die Rückbindungsfähigkeit des Zentralmetalls quantifiziert. Die Koordination der Isocyanide an **58** führt in der Theorie zu einer Verringerung der Anregungsenergie der CN-Valenzschwingung, die im *tert*-Butylisocyanid-Adduktes mit  $\Delta\nu = -21 \text{ cm}^{-1}$  geringer ausfällt als im 2,6-Dimethylphenylisocyanid-Addukt ( $\Delta\nu = -43 \text{ cm}^{-1}$ ). Auch wenn die theoretisch ermittelten Daten nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen (siehe oben), kann festgehalten werden, dass die theoretisch ermittelte Rückbindungsfähigkeit des Zentralmetalls in **58** schwach ausgeprägt ist.

Die in diesem und dem vorangegangenen Kapitel beschriebene experimentelle und theoretische Untersuchung der Koordination der Isocyanide CNtBu und CN-*o*-Xy an den 16-Valenzelektronen-Komplex Trozircen (**58**) verdeutlichen, dass das Cht-Zr-Cp-Fragment eine schwache Tendenz zur Wechselwirkung mit  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden zeigt. Die Zuweisung von formalen Oxidationsstufen in diesem Komplex kann nicht eindeutig angeführt werden, auch wenn die hier beschriebenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen zeigen, dass die Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem Cycloheptatrienyl-Liganden einen ausgeprägten kovalenten Charakter aufweist und das

Metallzentrum somit eher als lewissaures Zr(IV) denn als Zr(0) betrachtet werden sollte. In diesem Formalismus sollte der Cht-Ligand eine im Vergleich zum Cp-Liganden höhere negative Ladung tragen und somit eher als Cht-Trianion ( $C_7H_7^{3-}$ ) denn als Tropyliumkation ( $C_7H_7^+$ ) beschrieben werden. Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit erst kürzlich veröffentlichten theoretischen Studien zur Beschreibung der Bindungssituation in gemischten Sandwichkomplexen des Typs  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)M]$  ( $M$  = Gruppe 4 - 6 Metalle).<sup>[168]</sup>

#### 2.6.4 Reaktivität von **58** gegenüber Phosphanen und Carbenen

Im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität von **58** gegenüber neutralen  $2e^-$ -Liganden wurde zunächst die Reaktivität gegenüber  $PMe_3$  untersucht. Wie bereits im Kapitel 2.3.4 dieser Arbeit beschrieben wurde, ist die reversible Koordination von  $PMe_3$  am (Cycloheptatrienyl)(Indenyl)-Zirkonium-Komplex  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_9H_7)Zr]$  bekannt, so dass derartige Reaktivität ebenso von **58** erwartet werden kann (Abbildung 74).

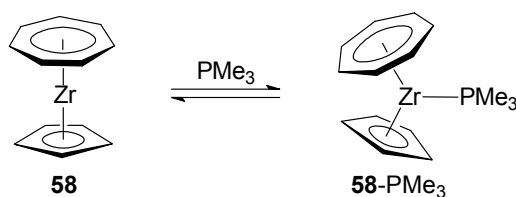


Abb. 74: Reaktion von **58** mit Trimethylphosphan

Tatsächlich zeigt eine Reaktionsmischung von **58** mit  $PMe_3$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 im  $^1H$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei 4.97 und 4.42 ppm der Fünfring- bzw. der Siebenringprotonen der carbocyclischen Ringe, die gegenüber **58** hochfeldverschoben sind und somit die Koordination von  $PMe_3$  an **58** verdeutlichen. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls im Vergleich zu **58** hochfeldverschobene Resonanzen, die bei 97.8 ( $C_5H_5$ ) und bei 79.7 ( $C_7H_7$ ) beobachtet werden. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum wird bei Raumtemperatur nur eine Resonanz bei  $-52.2$  ppm detektiert, die den schnellen Austausch des Phosphanliganden mit Bezug zur NMR-Zeitskala verdeutlicht. Abbildung 75 zeigt die  $^{31}P$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 25 und  $-80$  °C der Reaktionsmischung. Während bei tiefen Temperaturen ( $-50$  bis  $-80$  °C) jeweils zwei Signale von **58**- $PMe_3$  bei  $-48.5$  und dem unkoordinierten  $PMe_3$  bei  $-60.1$  ppm beobachtet werden, koaleszieren diese Signale bei sukzessiver Erwärmung der Reaktionsmischung auf 25 °C zu einem Signal bei  $-52.2$  ppm. Anhand der Koaleszenztemperatur, die in diesem Fall zu ca. 40 °C bestimmt wurde, und der Aufspaltung der Resonanzen lässt sich die Aktivierungsenergie für die Koordination des

Phosphanliganden an **58** mit  $\Delta G^* = 4.57 T_C \cdot (22.96 + \ln(T_C/\Delta \nu))^{[164]}$  näherungsweise zu  $\Delta G^* = 40.5 \pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmen. Dieser Wert liegt somit in der gleichen Größenordnung, wie die Werte, die in vergleichbaren Zirkonium-Phosphan-Komplexen gefunden wurden. Zum Beispiel wird für die Koordination des Phosphans im donorfunktionalisierten Zr-Komplex  $[(C_5H_4C(Me)_2P(p-Tol)_2)_2ZrMe][MeB(C_6F_5)_3]$  eine Aktivierungsenergie von  $\Delta G^* = 58.5 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet.<sup>[169]</sup>

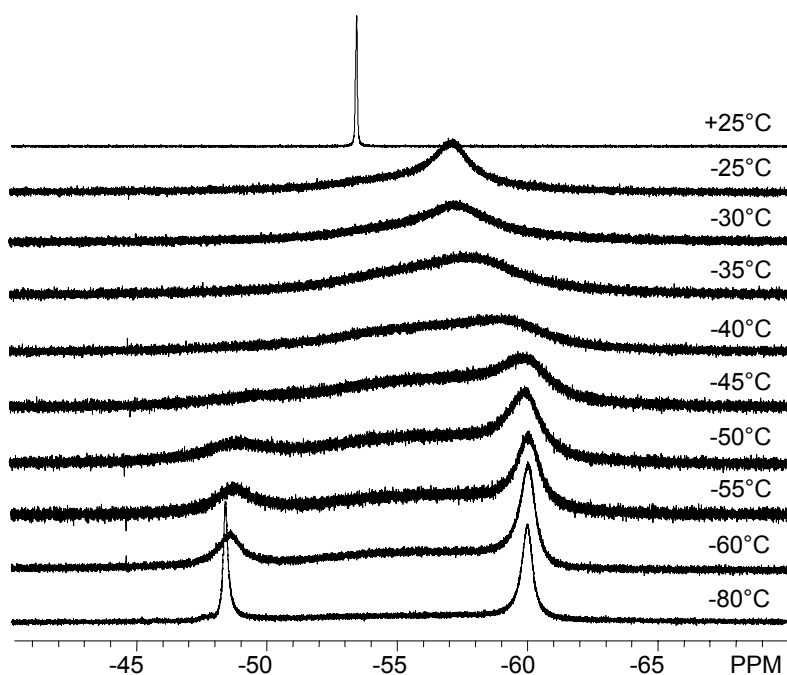


Abb. 75:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einer Reaktionsmischung von **58** mit  $\text{PMe}_3$  im Verhältnis 1:2 bei verschiedenen Temperaturen in  $d^8$ -Toluol

Zudem ist die Aktivierungsenergie vergleichbar mit der, die für die Koordination von  $\text{CNtBu}$  an **58** gefunden wurde ( $\Delta G^* = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; siehe oben).

Die Isolierung von **58**- $\text{PMe}_3$  in analytisch reiner Form konnte aufgrund der Instabilität der Zr-P-Bindung nicht realisiert werden. Sowohl bei der Kristallisation als auch bei der Trocknung des Produktes im Vakuum wurde lediglich unkoordiniertes **58** zurückgewonnen. Die labile Koordination von Phosphanen an Gruppe 4 Komplexe ist bereits anhand anderer Beispiele beschrieben worden.<sup>[170]</sup>

Neben der Koordination von  $\text{PMe}_3$  an **58** wurde die Reaktivität von Trozircen gegenüber N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) untersucht, die bereits in vielen Fällen erfolgreich als Phosphan-Analoga insbesondere bei katalytisch aktiven Metallkomplexen verwendet wurden.<sup>[171]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass eine äquivalente Reaktionsmischung von **58** mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden in  $d^6$ -Benzol im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Hinweise auf die Koordination der Carbene an das Metallzentrum in **58**

lieferte. Bei Umsetzung einer THF-Lösung von **58** mit einer äquimolaren Menge des weniger sterisch anspruchsvollen 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden dagegen kann ein sofortiger Farbumschlag von purpur nach gelborange beobachtet werden, der die Koordination des Carbenliganden vermuten lässt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des nahezu quantitativ entstandenen Adduktes **58**-C(NMe) $_2$ (CMe) $_2$  zeigt eine im Vergleich zu **58** tieffeldverschobene Singulettresonanz der Siebenringprotonen bei 5.30 ppm und eine hochfeldverschobene Singulettresonanz der Fünfringprotonen bei 4.75 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird die Siebenringkohlenstoffresonanz bei 80.4 ppm und die Fünfringkohlenstoffresonanz bei 98.1 ppm gefunden. Sie sind somit im Vergleich zu **58** geringfügig verschoben [ $\delta(^{13}\text{C}\text{-NMR})$  für **58** = 101.1 (C $_5$ H $_5$ ) und 80.5 ppm (C $_7$ H $_7$ )]. Die Tatsache, dass für die Methylgruppen an den heterocyclischen Stickstoffatomen und an den C3- und C4-Positionen des Carbenliganden im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jeweils nur eine Resonanz beobachtbar ist, lässt den Schluss zu, dass die Koordination des Liganden coplanar zu den Ringebenen des Sieben- und des Fünfrings erfolgt. Die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms wird bei 191.2 ppm gefunden und erfährt somit die für die Koordination von Carbenen an Metallzentren erwartete hochfeldige Verschiebung (unkoordiniertes 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden in d $^6$ -Benzol:  $\delta(\text{C}2) = 212.6$  ppm). Im Vergleich dazu werden für die Biscarben-Zr(IV)-Komplexe *trans*-[ZrCl $_4$ (C(NMe) $_2$ (CH) $_2$ ) $_2$ ] und *trans*-[ZrCl $_4$ (C(NiPr) $_2$ (CH) $_2$ ) $_2$ ] mit dem 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden- bzw. dem 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden-Liganden die C2-Resonanzen weitaus hochfeldiger bei 178.2 ppm bzw. 181.8 ppm gefunden.<sup>[110,172]</sup> Im kationischen Zr(IV)-Komplex [Cp $_2$ Zr(CH $_3$ )(C(NiPr) $_2$ (CH) $_2$ )] $^+$  kann die C2-Resonanz nahezu identisch mit dem *trans*-[ZrCl $_4$ (C(NMe) $_2$ (CH) $_2$ ) $_2$ ] bei 178.0 ppm beobachtet werden.<sup>[111]</sup>

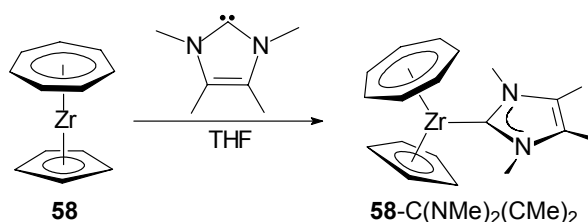


Abb. 76: Reaktion von Trozircen mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden

Die Ausbildung des Adduktes **58**-C(NMe) $_2$ (CMe) $_2$  wurde darüber hinaus durch Bestimmung der Molekülstruktur bestätigt. Dazu konnten Einkristalle durch Kühlen einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden, die mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht wurden. Abbildung 77 zeigt die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **58**-C(NMe) $_2$ (CMe) $_2$ .



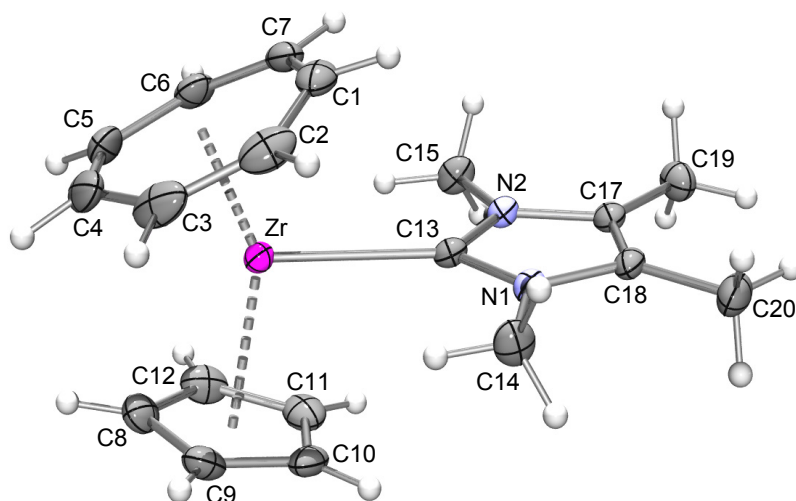


Abb. 77: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **58**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub>; Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zr-C1 2.458(2), Zr-C2 2.394(2), Zr-C3 2.361(2), Zr-C4 2.435(2), Zr-C5 2.400(2), Zr-C6 2.367(2), Zr-C7 2.425(2), Zr-C8 2.536(2), Zr-C9 2.532(2), Zr-C10 2.530(2), Zr-C11 2.540(2), Zr-C12 2.549(2), Zr-C13 2.4452(17), N1-C13 1.361(2), N2-C13 1.360(2), N1-C14 1.456(3), N2-C15 1.457(3), N1-C18 1.395(2), N2-C17 1.401(2), C18-C20 1.486(3), C17-C19 1.486(3), Zr-Ct7 1.773, Zr-Ct5 2.237, Zr-C13-N1 128.50(12), Zr-C13-N2 128.45(12), C1-C2-C3 126.8(2), C2-C3-C4 127.3(2), C3-C4-C5 129.7(2), C4-C5-C6 128.9(2), C5-C6-C7 125.6(2), C6-C7-C1 129.35(19), C7-C1-C2 130.4(2), N1-C13-N2 102.96(14), C13-N2-C17 112.21(15), N2-C17-C18 106.14(15), C17-C18-N1 106.34(16), C18-N1-C13 112.36(15), Ct7-Zr-Ct5 147.52.

Die Molekülstruktur verdeutlicht, dass die Koordination des Carbenliganden zu einer signifikanten Verzerrung der Kohlenstoffringe aus der coplanaren Anordnung hervorruft. Diese Verzerrung kann durch den Winkel  $\delta$  ausgedrückt werden, der durch die Ringmittelpunkte und dem Zentralmetall aufgespannt wird. In **58**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> ist der Winkel mit 147.5° vermutlich aufgrund des höheren sterischen Anspruches des Carbenliganden geringfügig kleiner als im Isocyanid-Addukt **58**-CNtBu (Ct7-Zr-C5 149.4°). Wie auch schon aus den NMR-spektroskopischen Daten ermittelt wurde, nimmt der Carbenligand eine zu den carbocyclischen Liganden coplanare Konformation („in-plane“) ein. Die Ausbildung dieser Konformation verdeutlicht, dass die Wechselwirkung des Zirkoniums mit dem Carbenliganden in **58**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> ausschließlich aus der  $\sigma$ -Überlappung der entsprechenden Orbitale resultiert. Diese „in-plane“-Konformation wurde ebenfalls für den kationischen Zr(IV)-Komplex [Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)(C(NiPr)<sub>2</sub>(CH)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> gefunden.<sup>[111]</sup>

Sowohl von **58**-PMe<sub>3</sub> als auch von **58**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> wurden DFT-Berechnungen durchgeführt und die strukturellen Daten bestimmt. Tabelle 6 fasst die berechneten Daten von **58**-PMe<sub>3</sub> und die experimentellen und berechneten Daten von **58**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> zusammen. Die erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel sind für das Carben-Addukt in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Auffällig bei der Berechnung des Phosphan-Adduktes ist die mit 2.935 Å ungewöhnlich lange Zirkonium-Phosphorbindung, die im oberen Bereich von röntgenstrukturanalytisch bestimmten Zr-P-Bindungslängen liegt

(2.481 - 3.033 Å).<sup>[173]</sup> Dennoch ist der Abstand ungefähr in der gleichen Größenordnung mit der Zr-P-Bindung in  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2\text{I}]$  [2.807(1) Å].<sup>[174]</sup> In typischen Zr(II)-Komplexen dagegen werden deutlich kürzere Zr-P-Bindungen gefunden. Beispielsweise ergibt die strukturelle Charaktisierung des Zirkonocen-Derivates  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2]$  Metall-Phosphor-Abstände von 2.650(2) bzw. 2.638(2) Å.<sup>[175]</sup>

Tabelle 6: Experimentell und theoretisch ermittelte strukturelle Parameter<sup>a</sup> von **58**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> und **58**-PMe<sub>3</sub>

	<b>58</b> -C(NMe) <sub>2</sub> (CMe) <sub>2</sub>		<b>58</b> -PMe <sub>3</sub>
	experimentell <sup>b</sup>	berechnet <sup>c</sup>	berechnet <sup>c</sup>
Zr-Ct7 <sup>d</sup>	1.821	1.805	1.786
Zr-C <sub>7</sub> <sup>e</sup>	2.361(2)-2.458(2)	2.397-2.488	2.375-2.489
Zr-Ct5 <sup>d</sup>	2.235	2.218	2.283
Zr-C <sub>5</sub> <sup>e</sup>	2.5296(19)-2.549(2)	2.574-2.618	2.575-2.590
Ct7-Zr-Ct5 <sup>d</sup>	147.52	147.1	147.7
Zr-C/P	2.4452(17)	2.504	2.935

<sup>a</sup> Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° angegeben

<sup>b</sup> Daten aus der Röntgenstrukturanalyse

<sup>c</sup> Daten aus der DFT-Rechnung

<sup>d</sup> Ct7 und Ct5 beschreiben die Ringmittelpunkte des Siebenring- bzw. des Fünfringliganden

<sup>e</sup> C<sub>7</sub> und C<sub>5</sub> beschreiben die Kohlenstoffatome des Siebenring- bzw. des Fünfringliganden

Neben den strukturellen Parametern wurden darüber hinaus die Reaktionsenthalpien für die Ausbildung der Addukte **58**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> und **58**-PMe<sub>3</sub> per DFT-Methoden berechnet. Dabei zeigt sich, dass die Reaktion von **58** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden mit einer Reaktionswärme von  $\Delta H^\circ = -56.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  verbunden ist. Sie ist somit geringfügig exothermer als für die analoge Reaktion von **58** mit CNtBu experimentell und theoretisch ermittelt wurde [ $\Delta H^\circ(\textbf{58-CNtBu}) = -36.5$  (ber.) bzw.  $-39.6 \pm 6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (exp.); siehe oben]. Im Gegensatz dazu wird für die Ausbildung von **58**-PMe<sub>3</sub> mit  $\Delta H^\circ = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  eine deutlich geringere Reaktionswärme berechnet, die nahezu thermoneutral ist. Die somit erhaltenen theoretischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Beobachtungen im Experiment, die verdeutlichen, dass die Reaktion von **58** mit einem N-heterocyclischen Carben ein stabiles Addukt bildet, während die Umsetzung mit **58** mit PMe<sub>3</sub> nicht zu einer erfolgreichen Isolierung eines stabilen Adduktes **58**-PMe<sub>3</sub> führt und die Wechselwirkung mit dem Metallzentrum von schwacher Natur ist.

## 2.7 Cycloheptatrienylverbindungen mit cyclopentadienylanalogen Liganden

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ausführlich über die Synthesen und Reaktivitäten von verbrückten und unverbrückten Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Sandwichkomplexen berichtet. Im Fokus dieser Untersuchungen stand unter anderem die Aufklärung der elektronischen Struktur dieser gemischten Sandwichkomplexe. Mit Hilfe von spektroskopischen und röntgenographischen Methoden war es möglich, die Rolle des Cycloheptatrienyl-Liganden und daraus resultierend die elektronische Situation des Zentralmetalls detaillierter zu beschreiben. Der folgende Abschnitt der Dissertation wird sich mit Studien zur Synthese von neuartigen Cht-Komplexen beschäftigen, in denen der Cp-Ligand in  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}]$  ( $\text{M}$  = Metallzentrum der 4. Gruppe) durch analoge  $6e^-$ -Liganden substituiert ist. Die resultierenden Verbindungen können ihren Cp-Derivaten vergleichend gegenübergestellt werden, wodurch Informationen über den Einfluss der Liganden auf die Gesamtelektronenstruktur dieser Komplexe zugänglich werden sollten.

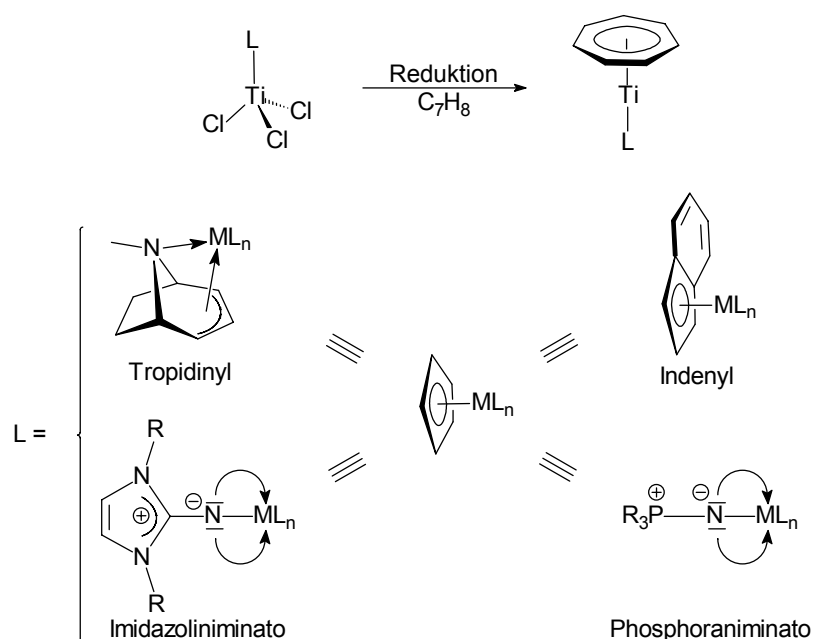


Abb. 70: Synthesestrategie zur Darstellung von Cht-Sandwichkomplexen mit Tropidinyll-, Indenyll-, Imidazoliniminato- bzw. Phosphoraniminato-Liganden

In Analogie zur Synthese von Trotricen (**19**), sollten im Rahmen der Arbeit ausgehend von entsprechenden Titantrichlorid-Komplexen  $[(\text{L})\text{TiCl}_3]$  unter reduktiven Bedingungen Cht-Komplexe des Typs  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{L})\text{Ti}]$  synthetisiert werden, die einen zum Cyclopentadienid analogen  $6e^-$ -Liganden tragen. Dabei stand unter anderem die Verwendung von Indenyll als auch neuartige  $2\sigma/4\pi$ -Ligandensystemen wie beispielsweise das Tropidinyll im Vordergrund.

Das Tropicidinyl-Anion, das das Grundgerüst der Tropanalkaloide (z. B. Kokain, Atropin, etc.) trägt, wurde erstmals von *BERGMAN ET AL.* als Ligand in die metallorganische Chemie eingeführt.<sup>[176]</sup> Die Komplexbildung dieses Bicyclus an Metallzentren erfolgt über das im Molekül fixierte Allylanion der C3-Brücke und über das Stickstoff-Donoratom. Hinsichtlich seiner elektronischen Struktur kann der Ligand somit als isoelektronisches Analogon des Cyclopentadienyl-Anions betrachtet werden.

Der zweite  $2\sigma/4\pi$ -Ligandentypus ist das bereits in der Arbeitsgruppe etablierte Imidazoliniminato-System. Die Struktur dieser Ligandenklasse leitet sich von den maßgeblich von *STEPHAN ET AL.*<sup>[177]</sup> intensiv erforschten Phosphoraniminato-Liganden ab (Abbildung 70). In diesem Fall ist das Phosphan durch ein N-heterocyclisches Carben substituiert. Der Ligand kann über das am Carbenkohlenstoff gebundene exocyclische Stickstoffatom als  $2\sigma$ - und  $4\pi$ -Elektronendonator bei Stabilisierung der positiven Ladung im Imidazolringsystem wirken. Der Vorteil dieses Ligandensystems besteht darin, dass durch Variation der Reste an den Stickstoffatomen im Heterocyclus und darüber hinaus an den C3- und C4-Positionen des Imidazolrings die sterischen und elektronischen Eigenschaften gezielt steuerbar sind. Diese Ligandenklasse kann dementsprechend ebenfalls als isoelektronisches Analogon des Cyclopentadienids beschrieben werden. Tatsächlich sind zum  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$  analoge und für die Reduktion erforderlichen Ausgangsverbindungen des Typs  $[(\text{L})\text{TiCl}_3]$  mit Tropicidinyl- und Imidazoliniminato-Liganden präparativ zugänglich. Die Synthesen von  $[\text{LTiCl}_3]$  bzw. Reduktionsstudien mit dieser Verbindungsklasse werden in den nächsten Abschnitten detaillierter erläutert.

### 2.7.1 Studien zur Synthese von (Cycloheptatrienyl)(tropicidinyl)titan

Die Synthesen von bereits publizierten Tropicidinyl-Metallkomplexen erfolgen bislang durch Transmetallierungsreaktionen mit dem stannylierten Derivat **60**, das durch die allylische Deprotonierung von Tropicidin (**59**) und anschließendes Abfangen des Anions mit Trimethylzinnchlorid zugänglich ist. Die Nachteile dieser Syntheseroute sind zum einen die Toxizität der eingesetzten Startmaterialien bzw. des Produktes und zum anderen die nur unzureichend selektiv ablaufende Deprotonierungsreaktion, die zu **60** mit lediglich sehr geringen Ausbeuten ( $< 30\%$ ) führt. Die Umsetzung von **60** mit  $\text{TiCl}_4$  führt nach Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  schließlich zum intensiv blauen (Tropicidinyl)titantrichlorid (**61**), das von *STEPHAN ET AL.* nach weiteren Derivatisierungen unter anderem in der Ethylenpolymerisation verwendet werden konnte.<sup>[178]</sup> Zu unserer Überraschung gelang die direkte Synthese von **61**

durch Umsetzung des Alkens **59** mit Titantrichlorid. Wenn eine Dichlormethanolösung von  $\text{TiCl}_4$  tropfenweise mit Tropidin zur Reaktion gebracht wird, kann die sofortige Fällung eines gelblichen Feststoffes beobachtet werden, der spektroskopisch als Hydrochloridsalz des Tropidins (**59**·HCl) identifiziert werden konnte.

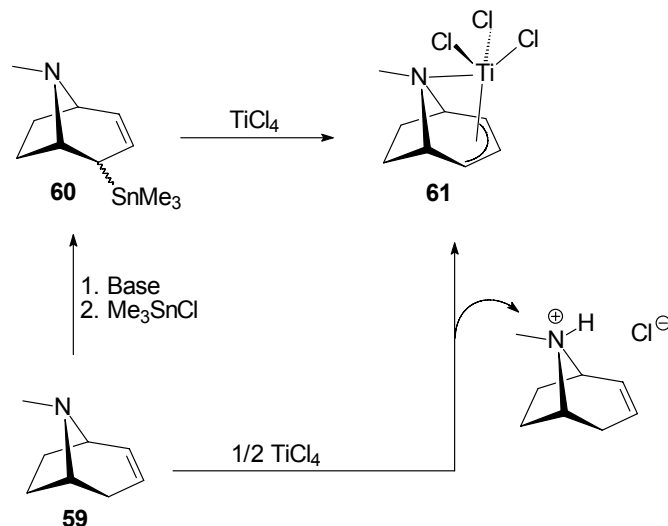


Abb. 79: Syntheserouten für die Darstellung von (Tropidinyl)titantrichlorid (**61**)

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des aus der blauen Reaktionslösung mit 88 % Ausbeute isolierten luftempfindlichen Feststoffes in  $d^8$ -Toluol weist tatsächlich auf die Ausbildung einer  $C_s$ -symmetrischen Verbindung hin. Insgesamt werden in Analogie zu den bereits publizierten  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten von **61**<sup>[178]</sup> fünf Signalsätze beobachtet, wobei das Triplet bei  $\delta = 5.15$  ppm dem zentralen Allylproton des Tropidinyl-Liganden zugeordnet werden kann. Die terminalen Allylprotonen treten als Dublett von Dublett bei 4.84 ppm in Resonanz während die Brückenkopf-Protonenresonanz geringfügig hochfeldverschoben bei 3.12 ppm zu finden ist. Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR von **61** zeigt entsprechend der  $C_s$ -Symmetrie fünf Signale, wobei das zentrale Allylkohlenstoffatom bei 123.6 ppm detektiert wird, während die terminalen Allylkohlenstoffatome und die Brückenkohlenstoffatome im Vergleich dazu im höheren Feld bei 111.6 bzw. 64.6 ppm gefunden werden. Um die Ausbildung von **59** eindeutig bestätigen zu können, wurden Einkristalle der Verbindung durch langsame Diffusion von Hexan in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des Komplexes erhalten, die mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht wurden. Abbildung 80 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse in einer ORTEP-Darstellung.

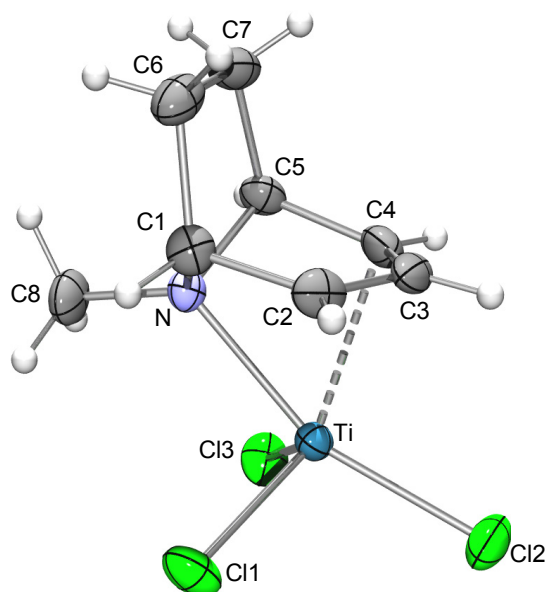


Abb. 80: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **61**; Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ti-Cl1 2.2832(7), Ti-Cl2 2.2520(8), Ti-Cl3 2.2607(6), Ti-N 2.1725(15), Ti-C2 2.531(2), Ti-C3 2.361(2), Ti-C4 2.242(2), N-C1 1.497, C2-C3 1.363(3), C3-C4 1.413(3), Cl1-Ti-Cl2 103.31(3), Cl1-Ti-Cl3 109.72(3), Cl2-Ti-Cl3 102.12(3), Cl2-Ti-N 159.03(5), Cl1-Ti-N 88.62(4), Cl3-Ti-N 89.63(4), Cl1-Ti-C3 113.66(6), Cl2-Ti-C3 86.29(6), Cl3-Ti-C3 132.40(6), Cl2-Ti-C2 104.01(5), Cl2-Ti-C4 97.66(6), Cl1-Ti-C4 141.34(6), Cl3-Ti-C2 146.97(5).

Auch wenn **61** in Lösung  $C_s$ -Symmetrie aufweist, besitzt das Molekül in der Festkörperstruktur keine Spiegelebene und die Bindungslängen zwischen dem Titan und den allylischen Kohlenstoffatomen sind mit Ti-C2 2.531(2), Ti-C3 2.361(2) und Ti-C4 2.242(2) Å geringfügig unterschiedlich. Die Titan-Chlor-Abstände liegen im Bereich zwischen 2.2520(8) und 2.2832(7) Å und sind somit im Vergleich zum verwandten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$  [2.201(5) - 2.248(5) Å]<sup>[179]</sup> geringfügig länger und ungefähr in der gleichen Größenordnung wie im sterisch anspruchsvollen Cp\*-Derivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{TiCl}_3]$  [2.2383(2) - 2.3289(7) Å].<sup>[180]</sup> Dabei ist die Ti-Cl2-Bindung mit 2.2520(8) Å aufgrund des *trans*-ständigen Stickstoffatoms in **61** die kürzeste Titan-Chlor-Bindung. Der Winkel zwischen den Chloratomen Cl1, Cl3 und dem Metallzentrum ist aufgrund des koordinierenden Stickstoffdonors mit 109.7° im Vergleich zum Cl1-Ti-Cl2-Winkel [103.31(3)°] und zum Cl2-Ti-Cl3-Winkel deutlich aufgeweitet. Alle Winkel liegen jedoch in der gleichen Größenordnung wie sie im isoelektronischen Cp-Derivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$  gefunden wurden (102.2 bis 104.1°).<sup>[179]</sup>

Anhand der hier beschriebenen spektroskopischen und röntgenographischen Daten konnte die Bildung von **61** durch Reaktion von **59** mit  $\text{TiCl}_4$  eindeutig belegt werden. Die Reaktion von Tropidin mit  $\text{TiCl}_4$  führt vermutlich zunächst zur Ausbildung eines Alken-Titan-komplexes, in dem das Tropidin durch das N-Donoratom und die Doppelbindung an das Metallzentrum vorkoordiniert ist. Das dadurch für eine Abstraktion aktivierte allylische

Proton des Liganden kann im nächsten Schritt intermolekular durch das im Überschuss vorhandene Tropidin unter Ausbildung des  $2\sigma/4\pi$ -Koordinationsmodus deprotoniert werden. Der Vorteil gegenüber der bislang bekannten Reaktionsführung zur Synthese von **61** ist die bereits erwähnte deutlich geringere Toxizität der Ausgangsverbindungen. Darüber hinaus verläuft die Reaktion mit wesentlich größeren Ausbeuten ab und das bei der Reaktion angefallene **59**·HCl kann gut durch Umsetzung mit Säuren wieder in die freie Base **59** überführt werden. Es wurde somit ein effizienter Weg gefunden, **61** in ausreichenden Mengen für Reduktionsexperimente bereitzustellen, die im Folgenden detaillierter beschrieben werden sollen.

Im vorangegangenen Kapitel wurde verdeutlicht, dass ein Ziel der vorliegenden Arbeit die Synthese von neuartigen Siebenring-Sandwichkomplexen sein sollte, in denen der Cyclopentadienyl-Ligand in  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  durch einen zum  $\text{Cp}^-$  isoelektronischen  $6e^-$ -Liganden substituiert ist. Die Synthese sollte dabei in Analogie zur Darstellung von Trocten erfolgen, das durch Reduktion von (Cyclopentadienyl)titantrichlorid mit Magnesium oder *i*-PrMgCl in Anwesenheit von Cycloheptatrien hergestellt werden kann.<sup>[60]</sup> Somit ist der Ausgangspunkt zur Darstellung des gemischten Siebenring-Tropidinyl-Sandwichkomplexes  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^3/\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{N})\text{Ti}]$  (**62**) die Verbindung **61**, welche das zum  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$  isoelektronische Analoga repräsentiert. In ersten Versuchen wurde eine Suspension von Magnesium,  $\text{C}_7\text{H}_8$  und katalytischen Mengen  $\text{FeCl}_3$  in THF tropfenweise mit einer Lösung von  $[(\eta^3/\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{N})\text{TiCl}_3]$  in THF versetzt. Während bei der Reaktion mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$  bei Zugabe eine sofortige Erwärmung der Reaktionsmischung beobachtet wurde, konnte bei der Umsetzung mit **61** diese Beobachtung nicht gemacht werden. Nach beendeter Zugabe der THF-Lösung von **61** und einer Reaktionsdauer von 15 h konnte zudem nicht die Umsetzung der Magnesiumspäne festgestellt werden.

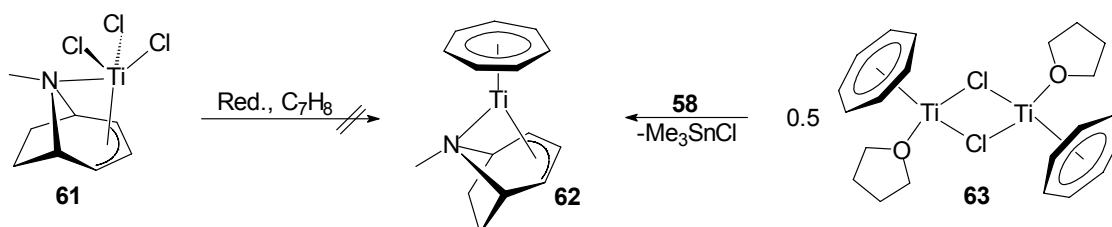


Abb. 81: Studien zur Synthese von (Cycloheptatrienyl)(tropidinyl)titan (**62**)

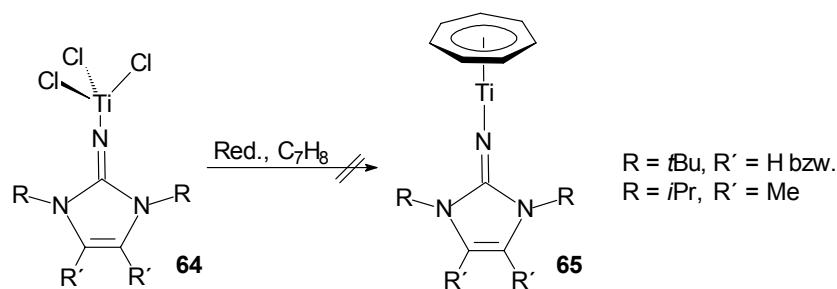
Die Charakterisierung des nach der Filtration isolierten Feststoffes zeigte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lediglich die Signale der Ausgangsverbindung **61**. Singulettresonanzen, die auf die Koordination des Siebenringliganden hätten schließen können und die im Bereich zwischen

5.0 - 6.0 ppm erwartet werden, konnten nicht beobachtet werden. Die daraufhin durchgeführten Umsetzungen von **61** mit alternativen Reduktionsreagenzien wie Isopropylmagnesiumchlorid bzw. Natrium/Kalium-Legierung und Natriumamalgam in Anwesenheit von Cycloheptatrien führten ebenfalls nicht zum gewünschten Sandwichkomplex **62**. Alternativ sollte sich die Möglichkeit bieten, **62** ausgehend vom dimeren Cycloheptatrienyl-Chlorid-Komplex **63** (Abbildung 81) zu präparieren, das nach GREEN ET AL. synthetisch zugänglich ist.<sup>[181]</sup> Diese Reaktionsroute konnte jedoch bislang nicht durchgeführt werden, da der für die Präparation von **63** zu synthetisierende Bis(toluol)-Sandwichkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Ti}]$  lediglich mit speziellen Präparationsverfahren (Metall-Ligand-Cokondensation) zugänglich ist.

### 2.7.2 Studien zur Synthese von (Cycloheptatrienyl)(imidazoliniminato)titan-Komplexen

In Kapitel 2.7 wurde neben dem  $6e^-$ -Donorliganden Tropidinyll die Substanzklasse der Imidazoliniminato-Liganden vorgestellt, die ebenfalls als isoelektronische Analoga des Cyclopentadienyl-Liganden betrachtet werden können, da sie in der Lage sind, durch Stabilisierung der positiven Ladung im Imidazolringsystem eine  $2\sigma/4\pi$ -Koordination an Metallzentren einzugehen.<sup>[182]</sup> Ein großer Vorteil der erst kürzlich in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Ligandensysteme besteht in der bereits erwähnten vielfältigen Derivatisierungsmöglichkeit, wobei durch Wahl der Substituenten an den Stickstoffatomen und den C3- und C4-Positionen des Imidazolringsystems die sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Liganden gezielt gesteuert werden können. Ausgangspunkt der Synthese sind N-heterocyclische Carbene des „Arduengo-Typs“ (Imidazolin-2-ylidene), deren universelle Darstellung mit diversen Substituenten mit sehr guten Ausbeuten möglich ist. Durch Umsetzung der Imidazolin-2-ylidene mit Trimethylsilylazid gelangt man ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten zu den Trimethylsilylderivaten, die geeignete Startmaterialien für die Synthese von Metallkomplexen sind. Für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Systeme ist es von besonderer Bedeutung, dass die entsprechenden Titantrichlorid-Komplexe **64** durch Umsetzung der Trimethylsilyl-Imidazoliniminato-Derivate ( $\text{ImN-SiMe}_3$ ) ebenfalls gut erhältlich sind. Sie sind der Ausgangspunkt für die hier angeführten Reduktionsexperimente. Die aus der Reduktion in Anwesenheit von  $\text{C}_7\text{H}_8$  erwarteten Verbindungen des Typs **65** könnten als „Pogo-Stick-“ oder auch „Regenschirm-Moleküle“ interessante Strukturen und Reaktivitäten zeigen.



Abb. 74: Studien zur Synthese der „Pogostick“-Moleküle des Typs **65**

Der Versuch zur Synthese von Komplexen des Typs **65** wurde, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, analog zur Darstellung von Troticen (**19**) durchgeführt. Dazu wurden Lösungen der Verbindungen **64** (mit  $R = t\text{Bu}$ ,  $R' = \text{H}$  und  $R = i\text{Pr}$ ,  $R' = \text{Me}$ ) in THF tropfenweise zu einer Mischung aus Magnesium, Cycloheptatrien ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) und katalytischen Mengen  $\text{FeCl}_3$  getropft. Jedoch konnte der bei der Synthese von **19** beobachtete Umsatz der Magnesiumspäne bei gleichzeitiger Wärmeentwicklung in beiden Fällen nicht festgestellt werden. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das Filtrat von den Feststoffanteilen abgetrennt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Jedoch lieferte weder die  $^1\text{H}$ - noch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der isolierten Feststoffe Hinweise auf die erfolgte Komplexierung des Siebenringliganden und es konnten lediglich die Signale der Ausgangsprodukte **64** (mit  $R = t\text{Bu}$ ,  $R' = \text{H}$  und  $R = i\text{Pr}$ ,  $R' = \text{Me}$ ) detektiert werden. Der Versuch, die gewünschten Produkte durch Sublimationen (0.03 mbar und  $150^\circ\text{C}$ ) zu isolieren, war ebenfalls nicht erfolgreich. Weitere Reduktionsversuche mit Isopropylmagnesiumchlorid blieben unter diesen Reaktionsbedingungen ergebnislos.

### 2.7.3 Synthese und Reaktivität von (Cycloheptatrienyl)(indenyl)titan

Neben den Studien zur Synthese von Cycloheptatrienyl-Komplexen mit Tropicidinyl- bzw. Imidazoliniminato-Liganden wurden im Rahmen der Arbeit die bereits veröffentlichte Synthese des entsprechenden Indenyl-Sandwichkomplexes **66** nachvollzogen und die analytischen Daten weitestgehend vervollständigt. In diesem Fall kann der Sandwichkomplex durch Reduktion von  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{TiCl}_3]$  mit Magnesium und Cycloheptatrien mit moderaten Ausbeuten (24 %) nach Sublimation in Form eines grünen, luftempfindlichen Feststoffes erhalten werden (Abbildung 83).<sup>[183]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung in  $d^6$ -Benzol zeigt insgesamt fünf Signalsätze. Im tiefen Feld können die Resonanzen der arylischen Protonen des Indenylliganden bei 7.11 und 6.71 ppm gefunden werden. Die Indenylprotonen

der am C1- und am C3-Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome treten als Dublett von Dublett bei 5.64 ppm in Resonanz, während das in der Spiegelebene gelegene Proton am C2-Kohlenstoffatom als Triplet bei 5.09 ppm gefunden wird. Dazwischen kann das Singulett des Siebenringliganden bei 5.26 ppm detektiert werden, das somit im Vergleich zu **19** [ $\delta(\text{C}_7\text{H}_7) = 5.20 \text{ ppm}$ ] nahezu unverschoben vorliegt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung werden sechs Signale beobachtet. Die arylischen Kohlenstoffatome des Indenyl-Liganden treten bei 124.0 und 122.2 ppm in Resonanz. Die Resonanz der koordinierenden quartären C-Atome (C4 und C9) wird bei 118.1 ppm gefunden und die Resonanzen der C1- und C3-Kohlenstoffatome bzw. des C2-Kohlenstoffatoms können bei 102.0 bzw. 90.6 ppm gefunden werden. Das Signal bei 88.3 ppm kann den Siebenringkohlenstoffatomen zugeordnet werden und ist somit gegenüber **19** [ $\delta(\text{C}_7\text{H}_7) = 86.3 \text{ ppm}$ ] unwesentlich verschoben. Durch langsames Kühlen einer gesättigten Lösung in THF konnten Einkristalle von **66** erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden. Jedoch war aufgrund von Fehlordnungen in der Festkörperstruktur eine vollständige Verfeinerung der Daten nicht möglich. Anhand der Molekülstruktur konnte jedoch bestätigt werden, dass der Indenyl-Ligand, wie auch der Cp-Ligand im Trocten, nahezu parallel zur Ringebene des Siebenrings steht und einen vollständigen  $\eta^5$ -Bindungsmodus eingeht.

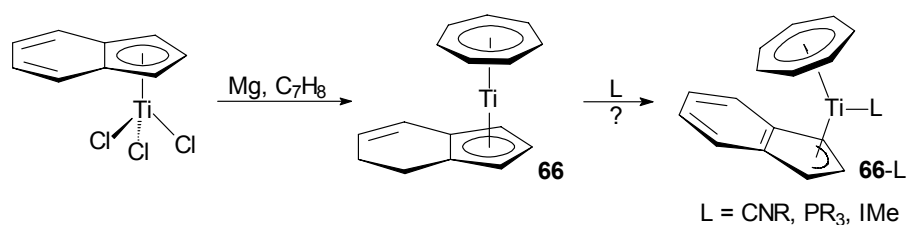


Abb. 83: Synthese und mögliche Reaktivität von  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Ti}]$  (**66**)

In Analogie zu den Untersuchungen mit **19** (Kapitel 2.1) wurde die Reaktivität von **66** gegenüber neutralen  $2e^-$ -Liganden untersucht. Aufgrund der im Vergleich zum Cp schwächeren Koordination des Indenyl-Liganden, der durch das benachbarte Arylsystem geringere Elektronendonoreigenschaften besitzt, könnte bei Koordination von zusätzlichen Donoren der Indenyl-Ligand möglicherweise seine Haptizität erniedrigen und **66** somit Reaktivitäten zeigen, die vom Cp-Derivat **19** nicht zu erwarten sind. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren äquimolarer Mischungen von **66** und *tert*-Butylisocyanid, Trimethylphosphin und 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden jedoch lieferten keine Hinweise auf die Ausbildung von Addukten des Typs **66-L** und die gefundenen Resonanzen konnten den Siebenring- und den Indenylringprotonen der unkoordinierten Spezies **66** zugeordnet werden.

Die in diesem und dem vorangegangenen Kapitel beschriebenen experimentellen Befunde verdeutlichen, dass die Synthese von Cycloheptatrienyl-Sandwichkomplexen der Gruppe 4 unter den vorgestellten reduktiven Bedingungen bislang auf Systeme beschränkt ist, die als zweiten Liganden das  $C_5H_5^-$  bzw. dessen substituierte Derivate tragen. Dabei haben offensichtlich sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften der Startmaterialien einen Einfluss auf die Reduktionsfähigkeit der Titantrichlorid-Spezies  $[(L)TiCl_3]$ , die bislang in Anwesenheit von Cycloheptatrien nur mit Komplexen realisiert werden kann, in denen der Ligand L ein carbocyclischer, monoanionischer  $6\pi$ -Elektronendonator ist.

## 2.8 Heterobimetallische Komplexe mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen

In Kapitel 2.2.1 wurde über die Darstellung von *ansa*-Metallocenen berichtet. Ausgangspunkte der Synthesen sind hierbei die entsprechenden 1,1'-Dilithio-Derivate, die sich aus der Reaktion der entsprechenden Metallocene mit starken Basen (z. B. Lithiumalkyle) erhalten lassen. Neben der Verbrückung der carbocyclischen Ringe ist darüber hinaus die 1,1'-Funktionalisierung zu Metallocendiphosphanen möglich, wenn die 1,1'-Dilithio-Derivate mit Dialkylchlorphosphanen zur Reaktion gebracht werden. Von dieser Substanzklasse hat das Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf, für R = Ph, **68**) die größte Bedeutung als Chelatligand erlangt (Abbildung 84). Vielfältigste Variationen dieses Liganden sind bis heute beschrieben und für die Darstellung von heterobimetallischen Komplexen des Typs **68**-ML verwendet worden, die zum Teil als Homogen-Katalysatoren in industriellen Prozessen eingesetzt werden. Ein Vorteil dieser Ligandenklasse ist die nahezu uneingeschränkte Möglichkeit der Derivatisierung. So können mit Wahl der Alkylgruppen an den koordinierenden Phosphanen die elektronischen und strukturellen Eigenschaften gezielt gesteuert werden. Zudem bietet dieser Syntheseweg die Möglichkeit, unsymmetrische Phosphane an die carbocyclischen Ringe zu knüpfen. Damit wird der leichte Zugang zu chiralen Liganden möglich, die in der asymmetrischen Synthese verwendet werden können.

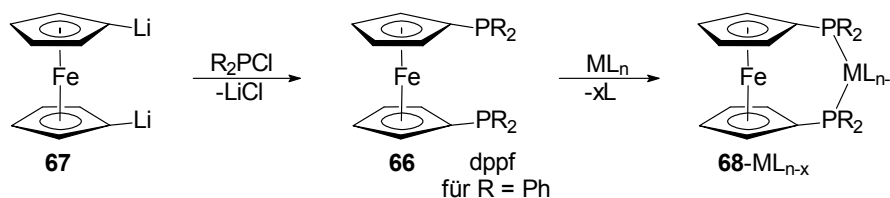


Abb. 84: Allgemeiner Syntheseweg für heterobimetallische Komplexe mit Dialkylphosphinoferrocen-Liganden

In sogenannten early-late-heterobimetallischen Komplexen, in denen ein Metallzentrum der Gruppe 4 mit einem späten Übergangsmetall kombiniert ist, besteht prinzipiell die Möglichkeit, eine bimetallische Wechselwirkung zu induzieren, die zur Generierung von spezifischen Katalysatoreigenschaften ausgenutzt werden kann. Substrate können somit im Katalysezyklus aufgrund der Metall-Metall-Wechselwirkung vor der Transformation vorkoordiniert und somit aktiviert werden.

Die Synthesen von heterobimetallischen Komplexen, die als Metallocen-Gerüst eine Siebenring-Fünfring-Sandwicheinheit tragen, sind bereits seit Jahren bekannt. Wie auch schon bereits im Kapitel 2.2.1 der Arbeit beschrieben wurde, kann Troticen (**19**) durch Reaktion mit 2.5 Äquivalenten *n*-Buthyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin

(TMEDA) in Hexan an beiden Ringen unter Ausbildung des TMEDA-stabilisierten Komplexes **21** deprotoniert werden. Die sich daran anschließende Umsetzung mit Diphenylchlorphosphan liefert unter Abspaltung von Lithiumchlorid nach elektrophiler Substitution das entsprechende 1,1'-Bis(diphenylphosphino)trocten, dppti (**31**), das im Rahmen früherer Untersuchungen durch Reaktion mit Metallcarbonylen als Chelatligand zur Synthese von heterobimetallischen Komplexen des Typs **31-ML<sub>n</sub>** verwendet werden konnte.

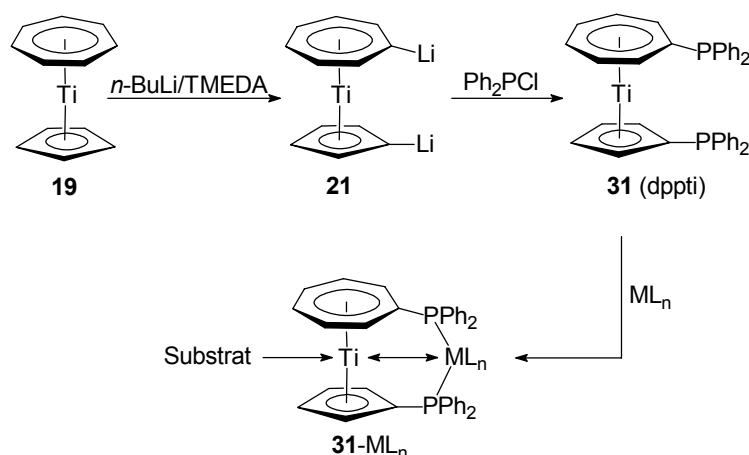


Abb. 85: Synthese von heterobimetallischen Komplexen des Typs **31-ML<sub>n</sub>** und potentielle Metall-Metall- bzw. Substrat-Metall-Wechselwirkungen

Bislang sind jedoch nur wenige Publikationen zu diesem Themengebiet veröffentlicht worden und die dort beschriebenen Beispiele beschränken sich auf wenige Komplexe mit Metallzentren der Gruppe 6 - 10.<sup>[57]</sup> Heterobimetallische Komplexe mit späten Übergangsmetallzentren wie beispielsweise Rhodium, Iridium, Ruthenium, Palladium oder Platin sind überraschenderweise bislang nicht untersucht worden, obwohl von den resultierenden Verbindungen katalytische Aktivitäten unter anderem in C-C-Knüpfungsreaktionen, Hydrierungen und Hydroformylierungen erwartet werden können.

Im Rahmen der praktischen Arbeiten dieser Dissertation wurde zunächst die beschriebene Synthese des Chelatliganden **31** nachvollzogen.<sup>[57c]</sup> Dabei zeigte sich, dass die Reaktion von **21** mit Diphenylchlorphosphan zu **31** in lediglich stark verunreinigter Form führte und der Ligand nur nach säulenchromatographischer Aufreinigung und unter hohem Ausbeuteverlust in analytisch reiner Form erhalten werden konnte. Da die in der Publikation angegebenen NMR-spektroskopischen Daten unvollständig waren, wurde **31** <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert und alle Signale konnten mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie (*H,H*-Cosy, *H,C*-HSQC und *H,C*-HMBC) vollständig zugeordnet werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **31** in CDCl<sub>3</sub> zeigt zwei Singulettresonanzen bei –17.7 und 18.6 ppm, die den am Siebenring und am Fünfring substituierten Diphenylphosphan-Einheiten

zugeordnet werden können. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt insgesamt vier Signalsätze im Bereich zwischen 5.0 und 5.7 ppm. Die Signale bei 5.02 und 5.15 ppm können den mit Bezug zur  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Einheit  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Protonen des Fünfrings zugeordnet werden. Die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Siebenringprotonen treten als Multiplett bei 5.42 ppm in Resonanz und die Protonenresonanz der zur  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Einheit in  $\alpha$ -Position stehenden Wasserstoffatome wird als Triplet bei 5.52 ppm gefunden. Die Protonenresonanzen der an den Phosphoratomen gebundenen Phenylgruppen werden erwartungsgemäß als Multipletts im aromatischen Bereich zwischen 7.15 und 7.63 ppm detektiert. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **31** zeigt insgesamt sieben Resonanzen für die Kohlenstoffatome der an das Metallzentrum koordinierenden carbocyclischen Liganden. Die  $\alpha$ - und die  $\beta$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ -Kohlenstoffatome der CH-Einheiten werden bei 103.8 und 101.1 ppm gefunden und zeigen  $^2J_{\text{CP}}$ - bzw.  $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplungen von 13.6 bzw. 3.8 Hz. Überraschenderweise zeigt die *ipso*- $\text{C}_5\text{H}_4$ -Kohlenstoffresonanz eine kleinere  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung ( $^1J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz) als die  $\beta$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ -Resonanz und wird tieffeldiger bei 109.9 ppm detektiert. Die Siebenring CH-Resonanzen werden erwartungsgemäß im Vergleich zu den Fünfringresonanzen im höheren Feld gefunden. Die  $\alpha$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ - und die  $\beta$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ -Kohlenstoffresonanzen können bei 93.0 und 88.8 ppm detektiert werden und zeigen  $^2J_{\text{CP}}$ - bzw.  $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von 26.1 bzw. 9.0 Hz. Die  $\gamma$ -Siebenringkohlenstoffatome treten dagegen im höheren Feld bei 88.1 ppm in Resonanz und zeigen aufgrund der räumlichen Entfernung zum Phosphoratom keine Kopplung. Wie auch schon beim *ipso*-Kohlenstoffatom des Fünfrings beobachtet wurde, wird die Resonanz des am Phosphor gebundenen *i*- $\text{C}_7\text{H}_6$ -Kohlenstoffatoms weiter tieffeldiger bei 93.5 ppm gefunden und zeigt erstaunlicherweise eine vergleichsweise kleine Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{CP}} = 9.0$  Hz. Die *ipso*-Kohlenstoffresonanzen der am Phosphor gebundenen Phenylringe bei 139.8 und 138.9 ppm spalten ebenfalls aufgrund der  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung in Dubletts auf ( $^1J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz bzw. 10.5 Hz) und die Resonanzen bei 133.6 und 133.4 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 19.5$  Hz) bzw. bei 128.3 und 128.2 ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 6.8$  Hz) können den *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe zugeordnet werden. Dazwischen werden zwei Singuletts bei 128.7 und 128.5 ppm der *para*-Kohlenstoffatome gefunden.

Die oben beschriebenen dppf-Komplexe des Typs **68**- $\text{ML}_n$  sind in der Regel durch Ligandaustauschreaktionen zugänglich, wobei die in der Ausgangsverbindung ( $\text{ML}_n$ ) schwach koordinierenden Liganden unter Ausnutzung des Chelateffektes durch dppf verdrängt werden. In Analogie dazu sollten sich die strukturell verwandten Komplexe mit **31** synthetisieren lassen. Die Ausbildung eines heterobimetallischen Komplexes des Typs **31**- $\text{ML}_n$  kann dabei sehr gut  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Koordination der Phosphordonor-

atome führt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu einer Aufspaltung der Singulets, da die chemisch inäquivalenten Phosphorkerne aufgrund der Metallverbrückung nun über eine  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung miteinander in Wechselwirkung treten können. Zudem wird durch die Koordination der Phosphoratome eine signifikante Tieffeldverschiebung der Resonanzen erwartet. Tatsächlich wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Aufspaltung der Singulets bei  $-17.7$  und  $18.6$  ppm zu zwei Dubletts beobachtet, wenn Dichlormethanolösungen von **31** mit  $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$  bei  $-78$  °C zur Reaktion gebracht werden. Die Ausbildung von **31**-PdCl<sub>2</sub> bzw. **31**-PtCl<sub>2</sub> (Abbildung 87) verdeutlicht sich in der ausgeprägten Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen der Phosphoratome der am Siebenring und am Fünfring substituierten Diphenylphophan-Gruppen. In **31**-PdCl<sub>2</sub> werden die Resonanzen bei  $60.1$  und  $30.2$  ppm mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von  $15.8$  Hz gefunden. Demgegenüber zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Platinkomplexes **31**-PtCl<sub>2</sub> zwei Dubletts bei  $38.5$  und  $10.5$  ppm mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von  $13.8$  Hz und zusätzliche Platinsatelliten, die durch die  $^{31}\text{P}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungen von  $^1J_{\text{PPt}} = 3815$  bzw.  $3782$  Hz hervorgerufen werden. Im vergleichbaren  $[(\text{dppf})\text{PdCl}_2]$  wird wegen der symmetrischen carbocyclischen Liganden nur eine Phosphorresonanz bei  $34.5$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 19.7$  Hz) gefunden, während  $[(\text{dppf})\text{PtCl}_2]$  aufgrund des NMR-aktiven  $^{195}\text{Pt}$ -Kerns ( $I = 1/2$ ) ein Dublett mit Satelliten bei  $13.3$  ppm mit einer  $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}$ -Kopplung von  $^2J_{\text{PP}} = 11.2$  Hz und einer  $^{31}\text{P}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung von  $3779$  Hz zeigt.<sup>[184]</sup>

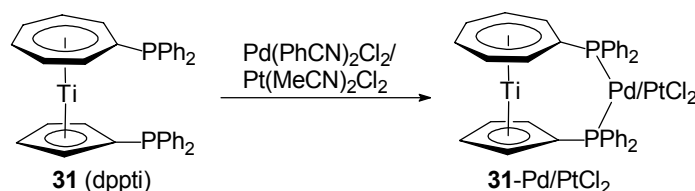


Abb. 86: Heterobimetallische Palladium- und Platinkomplexe des Typs **31**-PdCl<sub>2</sub> bzw. **31**-PtCl<sub>2</sub>

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen der isolierten Feststoffe bestätigen ebenfalls die Ausbildung von **31**-PdCl<sub>2</sub> bzw. **31**-PtCl<sub>2</sub>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **31**-PdCl<sub>2</sub> und **31**-PtCl<sub>2</sub> zeigen prinzipiell die gleichen Aufspaltungsmuster wie das Spektrum von **31**. In **31**-PdCl<sub>2</sub> sind die Resonanzen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonen jedoch im Vergleich zu **31** separierter und werden nun bei  $4.81$  und  $5.13$  ppm gefunden. Die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Siebenringprotonen bzw. die  $\alpha$ -Siebenringprotonen treten als Multipletts mit einem Integralverhältnis von  $4:2$  bei  $5.77$  und  $5.61$  ppm in Resonanz. Im **31**-PtCl<sub>2</sub> sind die CH-Protonenresonanzen des Siebenrings im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschoben und werden nun bei  $5.91$  ( $\alpha$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>),  $5.81$  ( $\beta$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) und  $5.62$  ppm ( $\gamma$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) gefunden. Im

Gegensatz dazu erfährt die  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonenresonanz im Vergleich zu **31** eine Hochfeldverschiebung auf 4.87 ppm während die  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Resonanz nahezu unverändert bei 5.16 ppm gefunden wird. Erwartungsgemäß werden die aromatischen Protonen der PPh<sub>2</sub>-Einheiten zwischen 7.85 und 7.13 ppm als Multipletts detektiert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **31**-PtCl<sub>2</sub> zeigt ebenfalls wie **31** fünf Signalsätze der CH-Einheiten der carbocyclischen Ringe, die für den Fünfring bei 104.8 ppm ( $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) und 102.5 ppm ( $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) gefunden werden. Auch hier sind die Signale aufgrund der <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P-Kopplung von  $^2J_{CP} = 9.3$  Hz bzw.  $^3J_{CP} = 7.9$  Hz zu Dubletts aufgespalten. Die Siebenringkohlenstoffatome treten bei 93.3 ( $J_{CP} = 14.2$  Hz), 90.5 ( $\gamma$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 89.7 ppm ( $J_{CP} = 13.8$  Hz) in Resonanz. Die *ipso*-Kohlenstoffatome des Fünfring- und des Siebenring-Liganden konnten aufgrund unzureichender Auflösung nicht detektiert werden. Im aromatischen Bereich des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **31**-PtCl<sub>2</sub> werden zwei Dubletts bei 136.2 und 134.8 ppm detektiert, die den *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Beide Signale zeigen eine  $^2J_{CP}$ -Kopplung von 10.9 Hz. Die *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Resonanzen sind im Vergleich zu **31** leicht hochfeldverschoben und werden ebenfalls als Dubletts bei 128.2 ppm (12.0 Hz) und 127.8 ppm (11.6 Hz) gefunden, während die *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Resonanzen tieffeldverschoben mit kleinen <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P-Kopplung von 2.3 Hz bei 131.4 und 131.2 ppm in Resonanz treten. Eine im Vergleich zum Liganden ausgeprägte Hochfeldverschiebung erfahren dagegen die *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Kohlenstoffatome, die bei 131.6 und 131.3 ppm gefunden werden und in Analogie zum [(dppf)PtCl<sub>2</sub>]<sup>[184]</sup> nunmehr ausgeprägte  $^1J_{CP}$ -Kopplung von 65.0 bzw. 67.3 Hz zeigen.

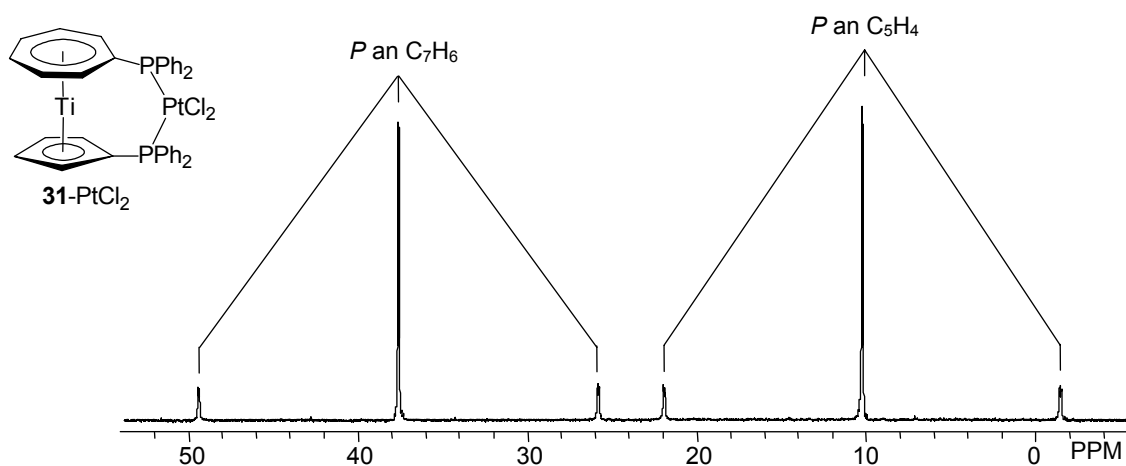


Abb. 87: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **31**-PtCl<sub>2</sub> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



### 2.8.1 Katalysestudien: Kupplung von Styrol und Brombenzol

Neben der Synthese und Charakterisierung von neuen Komplexen des Typs **31**-ML<sub>n</sub> sollten im Rahmen der Dissertation erste Testreaktionen mit diesen Systemen durchgeführt werden, die die Verwendung als Homogen-Katalysatoren belegen sollten. Insbesondere Palladium-Komplexe haben sich in der Vergangenheit als ausgezeichnete Systeme für C-C-Knüpfungsreaktionen bewährt. Als Beispiele seien an dieser Stelle die *Heck*-Reaktion (Kupplung von Aryl-, Vinyl- oder Benzylhalogeniden an Olefine), die *Suzuki*-Kupplung (Kupplung von Boronsäuren RB(OH)<sub>2</sub> an ein Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylhalogenid), die *Stille*-Kupplung (Kreuzkupplung von Elektrophilen R'X mit Alkyl-, Benzyl-, Alkenyl-, Alkynylstannanen R'SnR<sub>3</sub>) und die *Sonogashira*-Reaktion (Kupplung von Aryl-, Alkenyl-, Acyl- oder Aminocarbonylhalogeniden mit terminalen Alkinen) erwähnt, in denen Pd(II)-Spezies in Kombination mit Mono- oder Bisphosphanliganden als Katalysator verwendet werden.

Als erste Testreaktion wurde die *Heck*-Reaktion gewählt, die sich aufgrund der leicht zugänglichen Startmaterialien sehr gut zur Überprüfung der katalytischen Aktivität von **31**-PdCl<sub>2</sub> eignet. Im Vordergrund der Untersuchung stand dabei der direkte Vergleich der Aktivität und der Produktselektivität der 1,1'-Bis(diphenylphosphino)metallocen-Liganden dppf und **31** bei der Kupplung von Brombenzol und Styrol zu *E*- bzw. *Z*-Stilben.

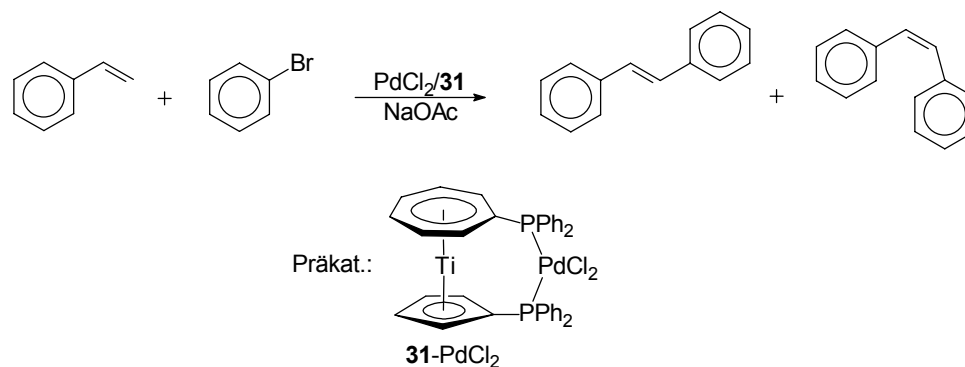


Abb. 88: Palladium-katalysierte Kupplung von Styrol und Brombenzol zu *E*- und *Z*-Stilben

Dazu wurde eine Suspension der zu kuppelnden Substrate mit Natriumacetat als Base in Dimethylacetamid (DMAc) und einer *in situ* hergestellten Katalysatorlösung (**31** bzw. dppf und PdCl<sub>2</sub> 1:1; 1 mol-% [Pd]) in DMAc versetzt und für mehrere Stunden auf 130 °C erhitzt. Durch regelmäßige Entnahme von Aliquots über einen Zeitraum von 16 h konnte der Verlauf der Umsetzung und das *E/Z*-Verhältnis der gebildeten Stilbene gaschromatographisch

überprüft werden und Abbildung 89 zeigt die Zeit/Umsatz-Kurven der palladiumkatalysierten C-C-Knüpfung unter Verwendung von dppf bzw. **31** als Ligand.

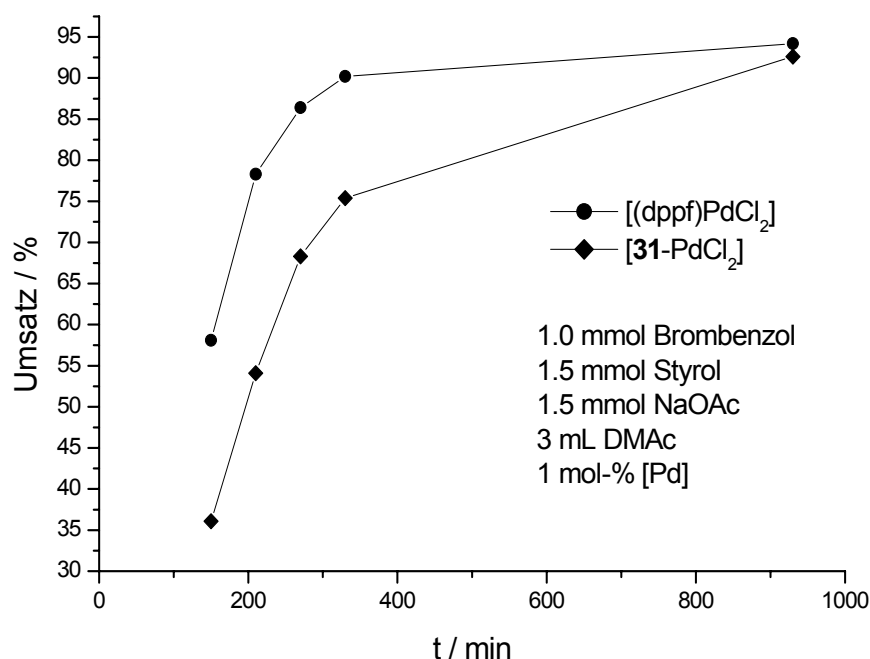


Abb. 89: Zeit/Umsatz-Diagramm der palladiumkatalysierten Kupplung von Styrol und Brombenzol

Der direkte Vergleich der Umsätze der Kupplung im Diagramm verdeutlicht, dass das Bis(diphenylphosphino)ferrocen-System unter diesen Bedingungen der effektivere Katalysator ist und die Umsetzung zum Stilben nach ca. 5.5 h Reaktionszeit nahezu vollständig abgelaufen ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Bis(diphenylphosphino)trocen-System nach der gleichen Reaktionszeit einen deutlich geringeren Umsatz von lediglich 75 %. Aus den Auswertungen der Gaschromatogramme konnte darüber hinaus auf das *E/Z*-Isomerenverhältnis durch Integration der Peaks geschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass mit beiden Katalysatorsystemen das *E*-Stilben bevorzugt vor dem *Z*-Stilben gebildet wird. Die Verhältnisse liegen dabei ungefähr in der gleichen Größenordnung. Die Verwendung von **31** führte nach 16 h Reaktionszeit zu einem *E/Z*-Isomerenverhältnis von 90:10, während bei Verwendung von Bis(diphenylphosphino)ferrocen nach gleicher Reaktionsdauer ein Isomerenverhältnis von 93:7 beobachtet werden konnte.

Die mit diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse verdeutlichen, dass der Palladium-Komplex [**31**-PdCl<sub>2</sub>] in der *Heck*-Reaktion von Brombenzol und Styrol eine katalytische Aktivität mit bevorzugter Bildung des *E*-Stilbens zeigt, die jedoch im direkten Vergleich zu [(dppf)PdCl<sub>2</sub>] geringer ist. Weitere Untersuchungen sind hierzu notwendig, die unter anderem die Kupplung von aktivierten bzw. deaktivierten Brombenzol-Derivaten (beispielsweise *p*-Chlorbrombenzol, *p*-Bromanisol, *p*-Bromtoluol und *p*-Brombenzaldehyd) mit Olefinen umfassen wird.

Die bedeutendste homogenkatalytische Reaktion, die in industriellen Prozessen verwendet wird, ist die Umsetzung von Alkenen zu Aldehyden. Diese auch als Hydroformylierung<sup>[185]</sup> bezeichnete Transformation wird in einer CO/H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit eines Rhodium(I)-Komplexes durchgeführt. Die asymmetrische Hydroformylierung zur regio- und enantioselektiven Synthese von Aldehyden ist dabei von großem Interesse und auch heutzutage noch als eine herausfordernde Aufgabe anzusehen, die hohe Ansprüche an das verwendete Katalysatorsystem stellt.<sup>[186]</sup> Eine besondere Rolle bei der Katalyse spielen die eingesetzten Liganden, da durch sie die Verteilung und die Stereochemie der Produkte direkt beeinflusst werden kann. Als effektivste und vor allem vielfältigste Liganden haben sich dabei chelatisierende Bisphosphane herausgestellt. Das bekannteste Beispiel ist der chirale Ligand „Binaphos“, der aus atropisomeren Binaphthyl-Einheiten aufgebaut ist und in der Hydroformylierung von Styrol das entsprechende Aldehyd mit 95 % ee liefert.<sup>[187]</sup> Die Hydroformylierung von Alkenen dagegen mit 1,1'- (Bisarylphosphino)metallocen-Rhodium(I)-Katalysatoren wurde bislang ausschließlich von *UNRUH ET AL.*<sup>[188]</sup>, *VAN LEEUWEN ET AL.*<sup>[189]</sup> und *C. BIANCHINI ET AL.*<sup>[190]</sup> untersucht, die zeigen konnten, dass die Einführung von elektronenziehenden Substituenten in der *para*-Position der P-Arylringe eine Aktivitätssteigerung nach sich zieht, während die Regioselektivität der Hydroformylierung abhängig vom verwendeten Alken, der Basizität des Liganden und dem Ligand/Rhodium-Verhältnis ist. Jedoch sind vergleichsweise wenige Beispiele und Verwendungen heterobimetallischer Rhodiumkomplexe mit Metallocen-Chelatliganden der Gruppe 4 bekannt.<sup>[191]</sup> Dabei sind, wie bereits oben angedeutet, diese Systeme als besonders interessant einzustufen, da die Substrate durch beidseitige Wechselwirkung mit den Metallzentren für die Transformation aktiviert werden können. Aus diesem Grund ist die Synthese von heterobimetallischen Komplexen des Typs **31**-ML<sub>n</sub>, in denen das koordinierende Metallzentrum ein für Hydroformylierungsreaktionen aktives Rhodium(I)-Zentrum ist, als interessante Aufgabe anzusehen. Auch wenn die Koordination von kleinen Molekülen wie CO bislang nur im verbrückten Fall **33** beobachtet werden konnte, zeigen die in Kapitel 2.3 vorgestellten Ergebnisse, dass derartige Wechselwirkungen mit dem Lewis-sauren Titanzentrum in **31** möglich sein könnten.

Die Synthese von heterobimetallischen Komplexen des Typs **31**-RhL<sub>n</sub> kann, wie auch schon für die Darstellung der entsprechenden Palladium- und Platin-Spezies oben beschrieben wurde, durch Ligandenaustauschreaktionen durchgeführt werden. Wenn eine grünblaue Lösung von **31** in Dichlormethan zu einer roten Lösung von [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> getropft wird, kann nach einstündiger Reaktionsdauer ein Farbumschlag nach ocker beobachtet werden. Der

durch Fällung in Diethylether erhaltene Feststoff zeigt in Übereinstimmung mit der Ausbildung von  $[\mathbf{31}\text{-Rh(COD)}]\text{BF}_4$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zwei Signalsätze bei 52.4 und 21.2 ppm. Die Aufspaltung der Resonanzen zu Dubletts von Dubletts ist auf die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 22.9 Hz und auf die Kopplung der Phosphoratome mit dem NMR-aktiven  $^{103}\text{Rh}$ -Isotop ( $I = -1/2$ ) mit  $^1J_{\text{RhP}} = 149$  Hz zurückzuführen. Im vergleichbaren Rhodium(I)-Komplex  $[(\text{dppf})\text{Rh(COD)}]\text{BPh}_4$  wird dagegen nur ein Signal bei 23.1 ppm gefunden, dass als Dublett aufgrund der  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplung von ebenfalls 149 Hz aufspaltet.<sup>[190]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes zeigt im Bereich zwischen 6.1 und 4.4 ppm insgesamt sieben Signalsätze, wobei bei 6.03, 5.92 und 5.75 ppm die  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und  $\beta$ -Protonenresonanzen des Siebenrings und bei 5.21 und 5.01 ppm die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonenresonanzen des Fünfrings gefunden werden. Die vinyllischen Protonen des COD-Liganden sind in zwei Signalsätze bei 4.55 und 4.47 ppm aufgespalten und verdeutlichen so die erwartete quadratisch planare Koordination des Rhodiumzentrums. Im Gegensatz dazu wird im symmetrischen  $[(\text{dppf})\text{Rh(COD)}]\text{BPh}_4$  lediglich ein Multiplett bei 4.30 ppm detektiert.<sup>[190]</sup> Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{31}\text{-Rh(COD)}]\text{BF}_4$  verdeutlicht die quadratisch planare Koordination, da ebenfalls zwei Multipletts (100.8 und 97.2 ppm) für die koordinierenden Kohlenstoffatome des COD-Liganden gefunden werden. Die sieben Resonanzen der Sieben- und der Fünfringkohlenstoffatome können erwartungsgemäß zwischen 104.3 und 101.6 ppm ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ) und zwischen 93.3 und 90.6 ppm ( $\text{C}_7\text{H}_6$ ) gefunden werden.

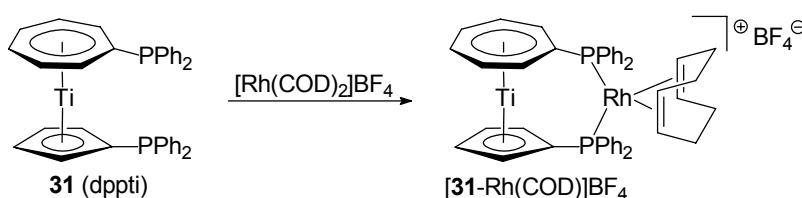
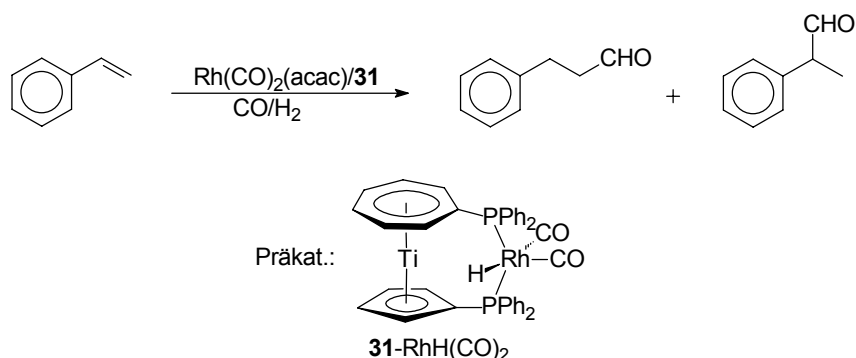


Abb. 90: Umsetzung von **31** mit  $[\text{Rh(COD)}_2]\text{BF}_4$

### 2.8.2 Katalysestudien: Hydroformylierung von Styrol

Der in den oben beschriebenen heterobimetallischen Palladium-, Platin- und Rhodiumkomplexen verwendete Ligand **31** wurde im Rahmen der Arbeit in ersten Testversuchen im Hinblick auf seine Aktivität und Selektivität in der Hydroformylierung von Styrol eingesetzt. Die Studien wurden dabei unter identischen Reaktionsbedingungen parallel mit dppf durchgeführt, um einen direkten Vergleich der Eigenschaften zwischen den 1,1'-Bis(diphenylphosphino)metallocen-Liganden zu ermöglichen.

Abb. 91: Hydroformylierung von Styrol und postulierter Präkatalysator **31**-RhH(CO)<sub>2</sub>

Dazu wurde Styrol in Toluol gelöst und mit den jeweiligen Liganden und der Rhodiumvorstufe Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> in den Verhältnissen 1:1, 2:1 und 5:1 versetzt und für 17 Stunden unter einem CO/H<sub>2</sub>-Druck von 20 bar bei einer Temperatur von 40 °C zur Reaktion gebracht. Tabelle 7 zeigt vergleichend die Ergebnisse der Hydroformylierung.

Tabelle 5: Ergebnisse der Hydroformylierung<sup>a)</sup> von Styrol mit **31** und dppf

Ligand	L/Rh-Verhältnis	<i>n/iso</i> -Verhältnis	Umsatz / %	TOF <sup>b)</sup>
<b>31</b>	1:1	0.152	65	19
	2:1	0.146	57	17
	5:1	0.087	23	7
dppf	1:1	0.172	38	11
	2:1	0.194	38	11
	5:1	0.171	38	11

<sup>a)</sup> Styrol/Rhodium-Verhältnis 500:1

<sup>b)</sup> Turnover Frequency (TOF) = (mol Aldehyd) · (mol Rh)<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>

Die erhaltenen Daten verdeutlichen, dass der Umsatz der Hydroformylierung bei Verwendung von **31** stark vom Ligand/Rhodium-Verhältnis abhängt und der größte Umsatz von 65 % bei einem L/Rh-Verhältnis von 1:1 beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu werden bei Verwendung des dppf-Liganden deutlich geringere Umsätze von maximalen 38 % erreicht, die unerwarteterweise im Gegensatz zu **31** weitestgehend unabhängig vom Ligand/Rhodium-Verhältnis sind. Weiterhin wird aus der Tabelle ersichtlich, dass die *n/iso*-Verhältnisse der Produkte bei Verwendung von **31** im Gegensatz zu dppf ebenfalls abhängig vom L/Rh-Verhältnis sind und bei **31** das *iso*-Produkt im Vergleich bevorzugter gebildet wird. Insbesondere bei einem L/Rh-Verhältnis von 5:1 ist eine vergleichsweise hohe Produktselektivität zu verzeichnen. Eine vergleichbar hohe Selektivität der Bildung des *iso*-Aldehyds wurde bei Verwendung des Wilkinson-Katalysators [(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhHCO] gefunden, der Styrol unter Normalbedingungen (25 °C; 1 bar CO/H<sub>2</sub>) in die Aldehyde mit einem *n/iso*-Verhältnis von 0.13 überführt.<sup>[192]</sup> Durch Druck- und Temperaturerhöhung konnte die

Selektivität sogar noch weiter gesteigert werden (70 °C; 62 bar CO/H<sub>2</sub>; *n/iso*: 0.08).<sup>[193]</sup> An dieser Stelle muss jedoch bemerkt werden, dass die bestimmten *n/iso*-Verhältnisse nur ansatzweise mit den bereits publizierten Werten der Hydroformylierung von Styrol mit dem dppf-Liganden übereinstimmen.<sup>[194]</sup> Aus diesem Grund sind die oben in der Tabelle zusammengefassten Daten lediglich als erste Vorergebnisse zu betrachten. Detailliertere Studien sind notwendig, die unter anderem in Analogie zu den Arbeiten von C. BIANCHINI ET AL.<sup>[190]</sup> Hochdruck-IR- und NMR-Experimente beinhalten sollten. Diese Untersuchungen können Aufschlüsse darauf geben, ob die Substrate im katalytischen Zyklus tatsächlich die oben postulierte Wechselwirkung mit dem Lewis-sauren Titanzentrum eingehen. Diese und weiterführende Studien werden in unserer Arbeitsgruppe Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

#### 3.1 Ansa-Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe

Im Rahmen der Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen konnten erstmalig *ansa*-Cht-Cp-Komplexe mit Metallzentren der Gruppe 4 isoliert werden. So gelang die Synthese dieser neuen Verbindungsklasse ausgehend vom gut erhältlichen Tropicen (**Tropyliumtitan-cyclopentadienyl**, **19**) durch Deprotonierung am Sieben- und am Fünfring und anschließende Reaktion mit Dichlordimethylsilan bzw. Dichlordimethylgerman. Das resultierende [1]Silatroticenophan **33** und das [1]Gerमतroticenophan **34** konnten in moderaten Ausbeuten isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Die Reaktion von **21** mit entsprechenden Dichlordialkylstannanen dagegen führt lediglich im Falle eines sterisch anspruchsvollen Substituenten R wie z. B. *t*Bu zur Ausbildung eines stannylverbrückten Derivates, das jedoch aufgrund der Instabilität der Sn-C-Bindung bereits bei Raumtemperatur Tendenz zur ringöffnenden Polymerisation zeigt.

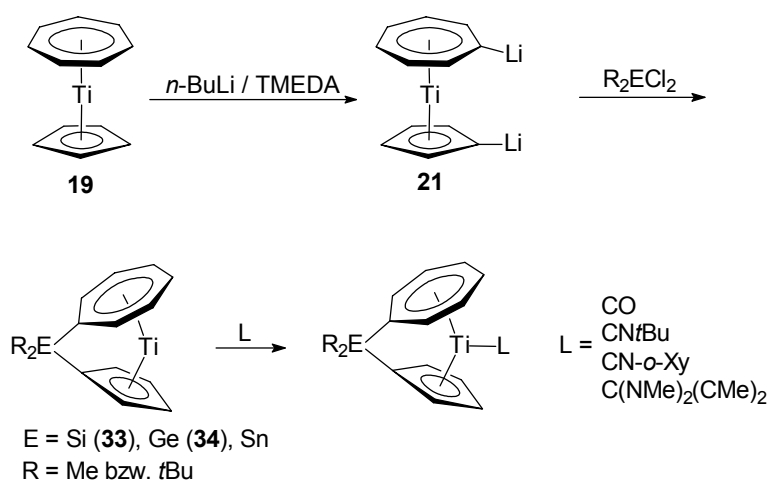


Abb. 92: Synthese von *ansa*-Cht-Cp-Komplexen und ihre Reaktivität gegenüber neutralen 2e<sup>-</sup>-Liganden

Die Reaktivität des erhaltenen 16-Valenzelektronen-Komplexes **33** gegenüber  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden (CO, CNR, CRR') wurde darüber hinaus detaillierter untersucht. Mit Hilfe dieser Studien konnte die Elektronenstruktur dieser Systeme näher beleuchtet werden. Anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Experimenten unter erhöhtem CO-Druck wurde gezeigt, dass Kohlenmonoxid in **33** bei tiefen Temperaturen eine lediglich schwache und reversible Wechselwirkung mit dem Metallzentrum eingeht. Dieser Befund verdeutlicht, dass das Metallzentrum in **33** in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt und die  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit des Metallzentrums schwach ausgeprägt ist. Die Reaktion von **33** mit stärkeren  $\sigma$ -Donor-

Liganden wie Isocyaniden dagegen führt zur Ausbildung von stabilen Spezies des Typs **33**-CNR ( $R = t\text{Bu}, o\text{-Xy}$ ). Der Vergleich der Strukturdaten von **33**-CN*t*Bu und der IR-spektroskopischen Daten von **33**-CN*t*Bu und **33**-CN-*o*-Xy mit bereits bekannten Ti(II)- bzw. Ti(IV)-Vertretern führte auch hier zu dem Ergebnis, dass das Zentralmetall in diesen Verbindungen eher als Lewis-saures Titan in der Oxidationsstufe +IV beschrieben werden sollte, in dem der  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ligand als  $10\text{e}^-$ -Donor ( $\text{C}_7\text{H}_7^{3-}$ ) fungiert. Die Reaktion von **33** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden führte ebenfalls zur Ausbildung des Adduktes **33**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub>, in dem der Carben-Ligand mit seinem Imidazolin-Ringsystem parallel zur verbrückenden  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Ebene steht und somit als reiner  $\sigma$ -Donor wirkt.

Neben der Charakterisierung der Verbindungen konnten mit **33**-CN*t*Bu und **33**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> dynamische NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. Aus den erhaltenen Daten waren durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_C$  thermodynamische Parameter für die Reaktionen von **33** mit CN*t*Bu bzw. C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> zugänglich. In beiden Fällen konnte eine schwach endotherme Reaktion beobachtet werden, die für die Ausbildung von **33**-CN*t*Bu zu  $\Delta H^\circ = +6.7 \pm 3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für die Ausbildung von **33**-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub> zu  $\Delta H^\circ = +1.3 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt werden konnte.

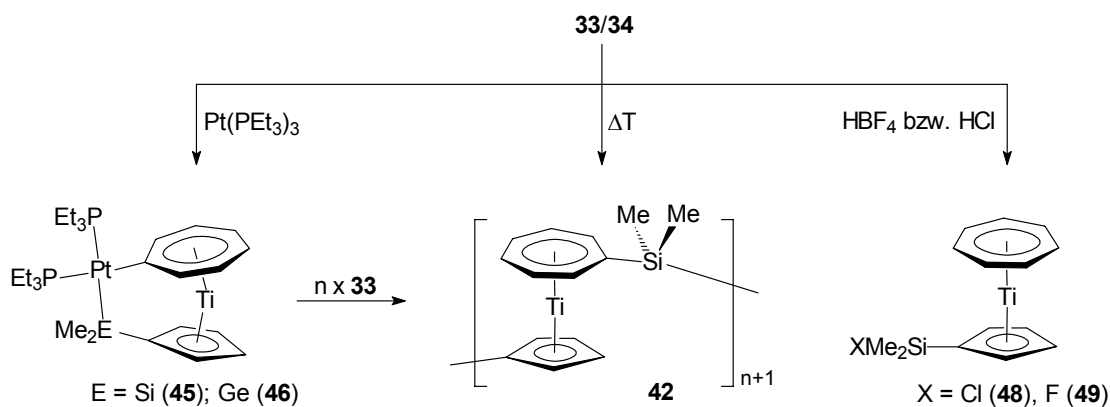


Abb. 93: Reaktivität der Brückenfunktion in **33** bzw. **34** (Ringöffnende Polymerisation und Protonolyse)

In **33** bzw. **34** wurde darüber hinaus die Reaktivität der Brückenfunktion näher untersucht. So konnte die große Spannung in **33** für den Aufbau von makromolekularen Strukturen mit Cht-Ti-Cp-Sandwich-Einheiten des Typs **42** durch die ringöffnende Polymerisation ausgenutzt werden. Die Polymerisation gelang dabei durch thermische Behandlung von **33**, die zu Polymeren mit unregelmäßigem Verknüpfungsmuster mit Cht-SiMe<sub>2</sub>-Cht, Cp-SiMe<sub>2</sub>-Cp- und Cht-SiMe<sub>2</sub>-Cp-Verknüpfungen führt. Die äquimolare Umsetzung von **33** bzw. **34** mit Tris(triethylphosphan)platin führte in beiden Fällen zur regioselektiven Insertion eines  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragmentes unter Ausbildung von [2]Platinasilatroticenophan (**45**) bzw.



[2]Platinagermatroticenophan (**46**), die als Präkatalysatoren für die übergangsmetall-katalysierte ROP verwendet werden können. So führte die Umsetzung von **33** mit katalytischen Mengen **45** zur Ausbildung von ringförmigen Oligomeren, die im Gegensatz zu den Polymeren der thermischen ROP nur ein definiertes Verknüpfungsmuster (Cht-SiMe<sub>2</sub>-Cp) aufweisen.

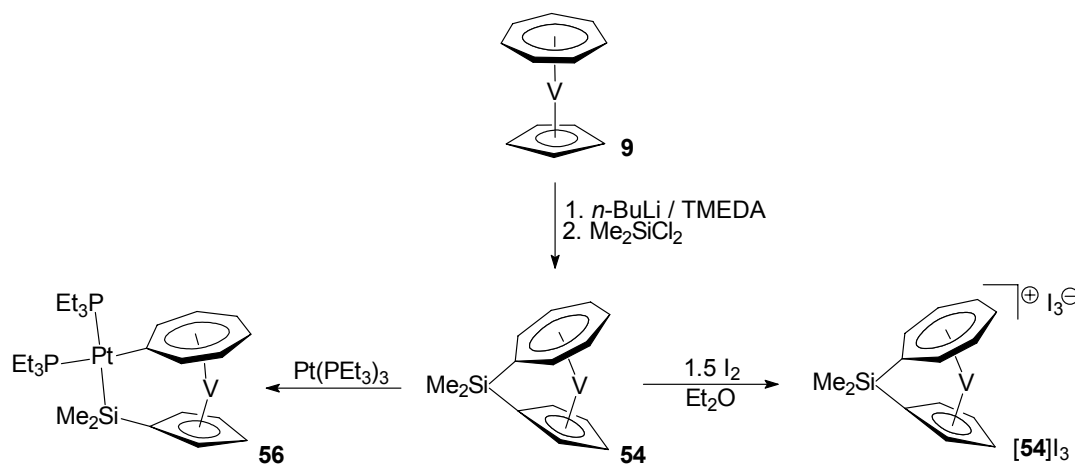
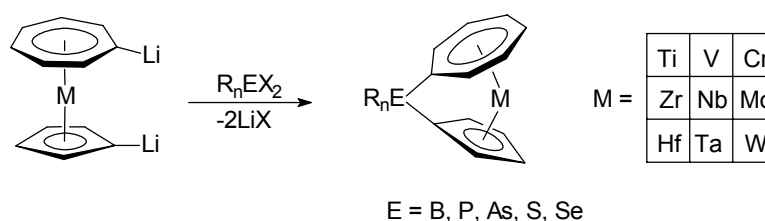


Abb. 94: Synthese und Reaktivität von [1]Silatrovacenophan (**54**)

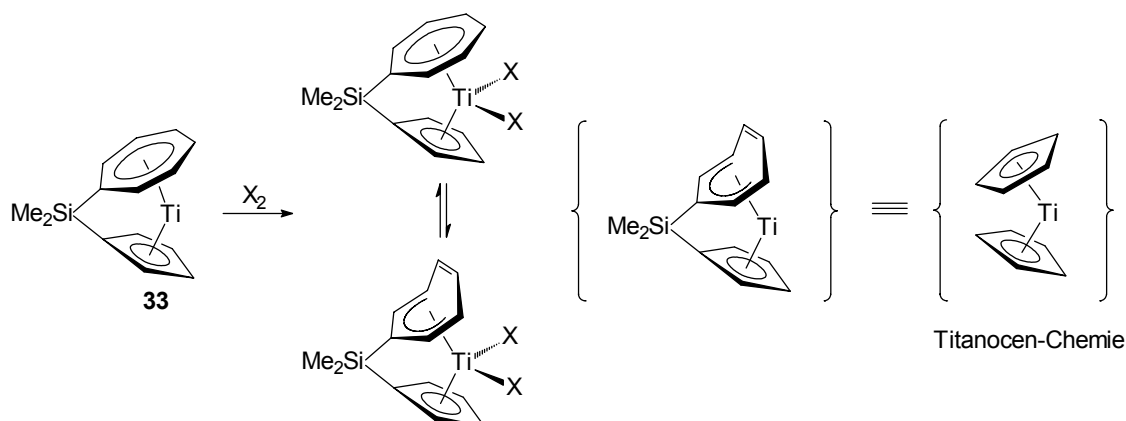
Im Rahmen der Arbeiten zur Synthese von *ansa*-Cht-Cp-Komplexen konnte zeitgleich und unabhängig mit den Untersuchungen von ELSCHENBROICH ET AL.<sup>[72]</sup> ausgehend vom Trovacen (**9**) der erste Vertreter eines *ansa*-Cht-Cp-Komplexes der Gruppe 5 hergestellt werden. Das erhaltene [1]Silatrovacenophan (**54**) ist ein paramagnetischer 17-Valenzelektronen-Komplex, der sich ebenso wie seine Titan-Analoga **33** und **34** zum Aufbau von molekularen Strukturen verwenden lassen sollte. Tatsächlich führt auch hier die Reaktion von **54** mit [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ebenfalls zur regioselektiven Insertion in die Si-*ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Bindung unter Ausbildung von [2]Platinasilatrovacenophan (**56**), das im Rahmen einer Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert wurde. Weiter liefert die Reaktion von **54** mit I<sub>2</sub> erste Hinweise auf die Ausbildung einer kationischen 16-Valenzelektronen-Spezies des Typs [54]<sup>+</sup>I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Zukünftige Untersuchungen werden sich der Synthese von neuartigen *ansa*-Cht-Cp-Komplexen widmen, die neben der Variation der Heteroatome in der Brücke die Variation der Metallzentren beinhalten werden. So ist der synthetische Zugang zu den unverbrückten Cht-Cp-Komplexen mit Gruppe 4, 5 und 6 Metallzentren bereits seit längerem bekannt.<sup>[19]</sup> Bislang wurden von den Verbindungen mit Metallzentren der 4. und 5. Periode jedoch keine Deprotonierungsexperimente beschrieben, so dass für die doppelt lithiierten Ausgangsverbindungen, die zur Verbrückung der carbocyclischen Ringe benötigt werden, erst geeignete Synthesewege entwickelt werden müssen.

Abb. 95: Syntheseroute für *ansa*-Cht-Cp-Komplexe

Interessante Reaktivität der Brückenfunktion kann erwartet werden, wenn das Heteroatom Lewis-basische Eigenschaften besitzt. Beispielsweise sollte das freie Elektronenpaar am Heteroatom eines entsprechenden phosphorverbrückten Cht-Cp-Komplexes für weitere Koordinationen an Übergangsmetallzentren zur Verfügung stehen. Darüber hinaus ist die intermolekulare Wechselwirkung des Donoratoms mit dem Lewis-sauren Metallzentrum denkbar, die zu einer interessanten makromolekularen Strukturchemie führen könnte.

Neben der Synthese von *ansa*-Cht-Cp-Komplexen wird die Reaktivität des Metallzentrums in zukünftigen Untersuchungen ebenfalls weiter beleuchtet. Im Vordergrund steht dabei die Umsetzung von **33** mit Substraten, die eine Haptizitätserniedrigung des Siebenrings von einem  $\eta^7$ -Bindungsmodus auf eine pentadienylartige  $\eta^5$ -Koordination erzwingen können. Daraus resultierend sollte sich eine interessante Folgechemie etablieren lassen, die in enger elektronischer und struktureller Verwandtschaft zur Chemie des Titanocens steht (Abbildung 88). Durch die potentielle Reversibilität der Haptizitätsveränderung könnten in diesen Systemen freie Koordinationsstellen gezielt generiert bzw. blockiert werden, was diese Substanzklasse für homogenkatalytische Prozesse interessant macht.

Abb. 96: Haptizitätserniedrigung ( $\eta^7 \rightarrow \eta^5$ ) im [1]Silatroticenophan durch oxidative Addition

### 3.2 Unverbrückte Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Komplexe

Im Gegensatz zu **19** zeigt der homologe Zirkonium-Komplex **58** ohne Verbrückung der carbocyclischen Ringe Reaktivität gegenüber  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden und die Isocyanid-Addukte **58**-CN*t*Bu und **58**-CN-*o*-Xy konnten mit nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Auch hier wurden mit Hilfe von dynamischen NMR-Studien thermodynamische Parameter für die Koordination von CN*t*Bu an **58** bestimmt und es konnte eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta H^\circ = -39.6 \pm 6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden werden, die in guter Übereinstimmung mit der per DFT-Methoden errechneten Enthalpie von  $\Delta H^\circ = -36.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist. Die erhaltenen experimentellen und theoretisch ermittelten Daten verdeutlichen auch in diesem Fall, dass das Metallzentrum in **58** in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt und das Zirkonium eher als Lewis-saures Zr(IV) denn als Zr(0) beschrieben werden sollte.

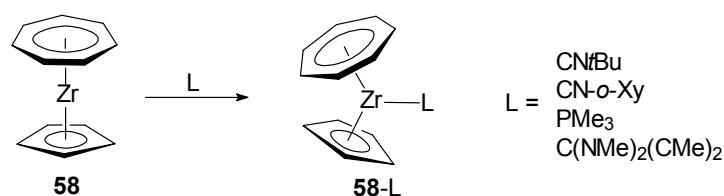


Abb. 97: Reaktivität von **58** gegenüber neutralen  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden

Mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen wurde darüber hinaus gezeigt, dass auch kleine Phosphane wie  $\text{PMe}_3$  mit dem unverbrückten Derivat Trozircen eine schwache Wechselwirkung eingehen. Die Isolierung eines stabilen Adduktes **58**- $\text{PMe}_3$  konnte jedoch aufgrund der schwachen Bindung nicht realisiert werden. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von Trozircen mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden zur Ausbildung des Adduktes **58**- $\text{C(NMe)}_2(\text{CMe})_2$ , das in stabiler Form isoliert und darüber hinaus strukturell mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert werden konnte. Ferner bestätigen die theoretisch ermittelten Reaktionsenthalpien der Ausbildung von **58**- $\text{PMe}_3$  ( $\Delta H^\circ = -56.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und **58**- $\text{C(NMe)}_2(\text{CMe})_2$  ( $\Delta H^\circ = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) die experimentellen Befunde, dass der Phosphan-Ligand im Vergleich zum Carben-Liganden labiler koordiniert ist. Auch dieses System ist für weitere Reaktivitätsstudien interessant. Detaillierte Hochdruck-NMR-Untersuchungen unter  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Druck sollten ebenfalls wie im verbrückten Derivat **33** weiterführende Informationen über die Ligand-Metall-Bindungssituation in diesen Systemen liefern.

### 3.3 Cycloheptatrienyl-Komplexe mit cyclopentadienylanalogen Liganden

Im Rahmen der Synthese von Cycloheptatrienyl-Titankomplexen, in denen der Cyclopentadienyl-Ligand in  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  durch alternative  $6e^-$ -Donorliganden substituiert ist, konnte die für die Studien zur Synthese eines Cycloheptatrienyl-Tropidiny-Titankomplexes benötigte Startverbindung (Tropidiny)titantrichlorid (**61**) nach einer neuen Syntheseroute erhalten werden. Während bislang die Verbindung lediglich über das aufwendig und ausbeuteschwach zugängliche 4-(Trimethylstannyl)tropidin erhalten werden konnte, gelang die direkte Synthese der Verbindung durch Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit zwei Äquivalenten Tropidin (**59**). Hier wirkt das zweite Äquivalent **59** mit seinem freien Elektronenpaar am verbrückenden Stickstoffatom als Base gegenüber dem koordinierenden Liganden.

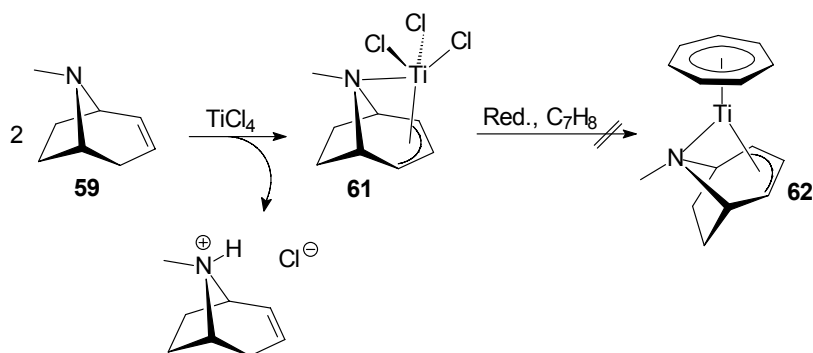


Abb. 98: Synthese von (Tropidiny)titantrichlorid (**61**) durch direkte Umsetzung von Tropidin (**59**) mit  $\text{TiCl}_4$

Die geplante Darstellung des Cycloheptatrienyl-Tropidiny-Titankomplexes (**62**) konnte jedoch im Rahmen der Untersuchungen nicht zufriedenstellend realisiert werden. Die Untersuchungen ergaben, dass die Reduktion bislang nur erfolgreich verläuft, wenn der Ligand ein carbocyclischer  $6e^-$ -Donor ist. Weiterführende Studien sollten sich mit dem „Tuning“ der Reduktionsbedingungen auseinandersetzen. Prinzipiell sollte sich diese Syntheseroute zum Aufbau von Regenschirmmolekülen verwenden lassen, in denen neben dem  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Liganden lediglich ein weiterer monodentater Ligand an das Metallzentrum koordiniert. Alternativ kann der Aufbau, wie bereits oben für die Synthese von Cht-Zr-Komplexen angedeutet, ebenfalls aus den entsprechenden Cht-Cp-Komplexen möglich sein, wobei der Cp-Ligand durch Substitution durch Brönstedt-saure Liganden unter Ausbildung von Cyclopentadien abgespalten werden könnte. Derartige Systeme sollten sich darüber hinaus aus den entsprechenden Cycloheptatrienyl-Metallhalogeniden durch Reaktion mit Metallsalzen der zu koordinierenden Liganden synthetisieren lassen. Die Synthesen der

entsprechenden Ausgangsverbindungen für  $M = \text{Ti}$  und  $\text{Zr}$  sind bereits beschrieben worden.<sup>[181,195]</sup>

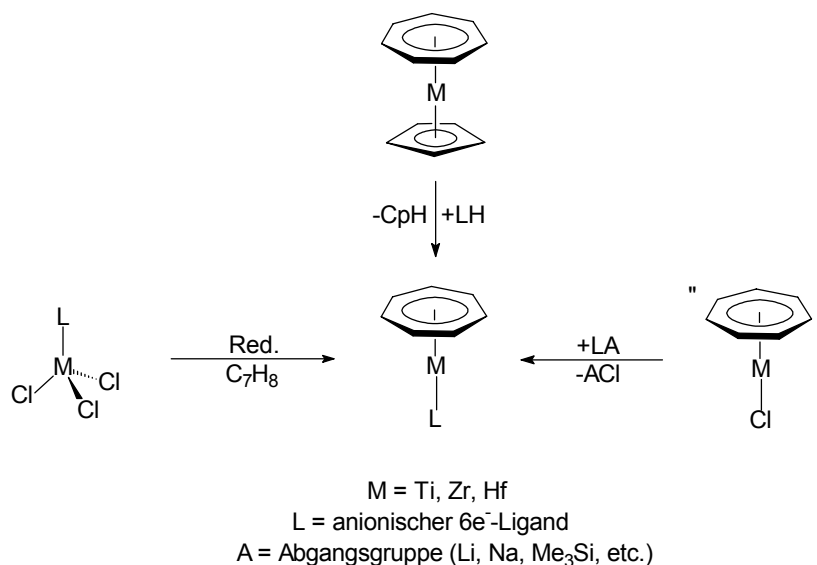


Abb. 99: Syntheserouten zum Aufbau von Cycloheptatrienyl-Metall-Komplexen mit Cp-analogen Liganden

### 3.4 Heterobimetallische Komplexe und Katalysestudien

Das 1,1'-Dilithiotrolicen (**21**) wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit neben der Verbrückung der carbocyclischen Liganden zum Aufbau von heterobimetallischen Komplexen verwendet. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  führt dabei nach elektrophiler Substitution zu Bis(**diphenylphosphino**)trolicen (dppti, **31**), das als Chelatligand zum Aufbau von neuartigen heterobimetallischen Komplexen herangezogen wurde. Auch wenn die Verwendung von **31** bereits in wenigen Publikationen beschrieben wurde,<sup>[57]</sup> konnte dieser Ligand bislang nicht in der homogenen Katalyse etabliert werden und so gelang im Rahmen dieser Doktorarbeit die Darstellung erster Vertreter bimetallischer Komplexe mit katalytisch aktiven späten Übergangsmetallzentren (Pd, Pt, Rh). Diese Substanzklasse ist als interessant einzustufen, da das Lewis-saure frühe Übergangsmetallzentrum im Katalysezyklus möglicherweise Wechselwirkungen mit Substraten eingehen kann und somit Intermediate stabilisiert oder Substrate vor der Transformation aktiviert werden können. Erste Testreaktionen mit dem **31** in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kreuzkupplung von Brombenzol und Styrol (*Heck*-Reaktion) verdeutlichen ein ähnliches Reaktionsverhalten bezüglich Aktivität und Selektivität wie der vergleichbare Ligand Bis(**diphenylphosphino**)ferrocen (dppf). Dagegen führte die Hydroformylierung von Styrol mit **31** im Vergleich zum dppf zu größeren Umsätzen bei bevorzugter Bildung des *iso*-Aldehyds.

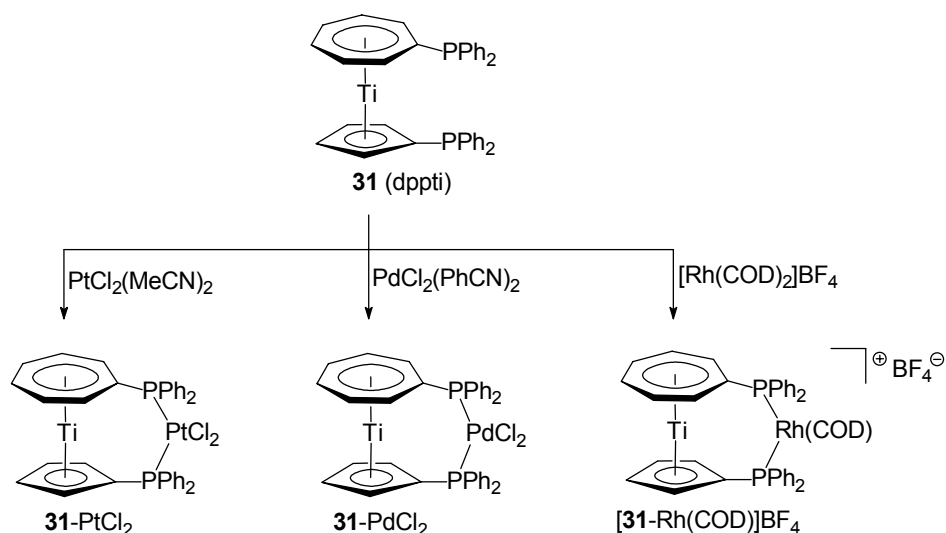


Abb. 100: Synthese von neuen heterobimetallischen Komplexen mit dem dppti-Liganden

Das 1,1'-Dilithiotroticen (**21**) ist ebenso Ausgangspunkt für die Darstellung von neuartigen chiralen Liganden mit Cht-Cp-Ti-Einheit, die für asymmetrische Synthesen von organischen Molekülen verwendet werden könnten. Neben der Generierung von axialer Chiralität bietet sich darüber hinaus die Möglichkeit, durch 1,2-Substitution am Sieben- oder am Fünfring planar-chirale Liganden zu synthetisieren, die sich im Vergleich zum dppf und seinen Derivaten durch andere geometrische und elektronische (Bisswinkel, Donorfähigkeit) Eigenschaften auszeichnen. Bislang sind solche Systeme mit Cht-Cp-Sandwich-Einheiten nicht beschrieben worden und entsprechende Synthesewege zum Aufbau dieser Ligandenklasse müssen erst noch entwickelt werden. Auch wenn die Dilithiierung der Cht-Cp-Komplexe der Gruppe 4 bislang nur für  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]$  (**19**) beschrieben werden konnte, sollten sich derartige Systeme analog auch mit den nächsthöheren Homologen synthetisieren lassen. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, ist das Zirkoniumatom im Sandwichkomplex  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}]$  reaktiver als im Titan-Derivat und ohne Verbrückung für  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden zugänglich, so dass von diesem System und dem Hafnium-Derivat ausgeprägtere Metall-Metall- und/oder Metall-Substrat-Wechselwirkungen erwartet werden können.

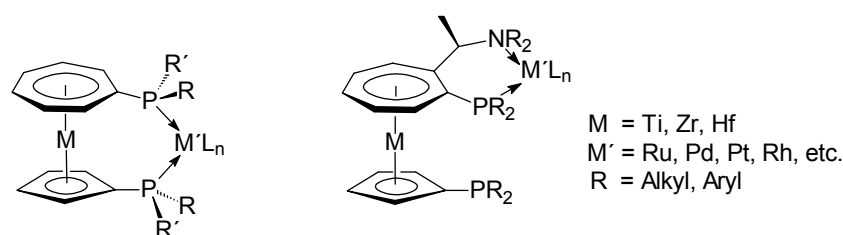


Abb. 101: Bis(phosphano)-Cht-Cp-Liganden mit axialer und planarer Chiralität

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines zur Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden, soweit erforderlich, unter Verwendung der üblichen Schlenktechniken (strikter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit) durchgeführt. Das hierfür verwendete Argon 4.6 (Linde AG und Westfalen AG) wurde vor Gebrauch über einen BTS-Katalysator bei 160 °C zur Entfernung von Sauerstoffspuren und anschließend über Phosphorpentoxid (Sicapent mit Farbindikator, VWR) zur Entfernung von Restspuren von Feuchtigkeit geleitet. Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden zum Teil nach Standardmethoden<sup>[196]</sup> und zum Teil durch eine Lösungsmitteltrocknungsapparatur der Firma MBraun GmbH getrocknet bzw. absolutiert und bis zur Verwendung über Molekularsieb (3 - 4 Å) und unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre gelagert.

### 4.2 Allgemeines zur Messmethodik

#### Elementaranalysen:

Die quantitative C-, H-, und N-Bestimmung erfolgte im Universalverbrennungsautomaten EL III CHNS der Firma Vario (TU München) bzw. unter Verwendung von Carlo Erba Mod. 1106 bzw. Vario Micro Cube (TU Braunschweig).

#### IR-Spektroskopie:

Die FTIR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden mit dem FTS 575C der Firma Bio Rad entweder in Lösung mit einer Flüssig-IR-Küvette aus Natriumchlorid oder in fester Form – in KBr gepresst – aufgenommen.

#### NMR-Spektroskopie:

Alle NMR-spektroskopischen Charakterisierungen erfolgten ausschließlich in Lösung in nach Standardmethoden absolutierten deuterierten Lösungsmittel der Firma Aldrich und Deutero-GmbH. Als Standard für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde das Lösungsmittelsignal herangezogen. Für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde der interne Standard (85 %ige Phosphorsäure) verwendet. Die  $^{19}\text{F}$ - und der  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren wurden standardmäßig intern auf die Signale von  $\text{CFCl}_3$  bzw. Hexachloroplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) referenziert. Die Spektren wurden mit folgenden Messgeräten aufgenommen: Jeol JNM GX 270, Jeol JNM

GX 400, Bruker AC 200, Bruker DPX 200, Bruker AV 300, Bruker DPX 400, Bruker DRX 400. Die im Kapitel 2.3.1 beschriebenen Hochdruck-NMR-Experimente wurden in Kooperation mit der Universität van Amsterdam durchgeführt.

*NMR-Untersuchungen unter hohen Gasdrücken (insbesondere unter CO-Druck) müssen unter entsprechenden Schutzmaßnahmen durchgeführt werden!* Die in dieser Arbeit durchgeführten Hochdruckmessungen wurden in einem Saphir HP-NMR-Rohr mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einem Innendurchmesser von 8 mm durchgeführt, das zusätzlich mit einem Drucksensor ausgestattet ist.<sup>[197]</sup> Zur Präparation wurde ca. 68 mg **33** in 1.5 mL d<sup>8</sup>-THF gelöst und in das HP-NMR-Rohr in einer Inertgasbox überführt. Anschließend wurde das Rohr dreimal mit CO-Gas geflutet und der entsprechende Druck (0 bis 60 bar) eingestellt. Das Rohr wurde danach verschlossen, in das NMR-Gerät eingeführt und die Temperatur (+20 bis –70 °C) schließlich eingestellt. Alle Messungen wurden mit eingelocktem Modus und ausgeschaltetem Spinner durchgeführt.

### **EPR-Spektroskopie**

Die EPR-Spektren wurden mit einem JEOL JES-RE2 X-band-Spektrometer bei 285 K aufgenommen mit einer Mikrowellenfrequenz von ca. 9.05 GHz, einer Mikrowellenleistung von 5 mW, einer Modulationsamplitude von 0.4 mT, einer Zeitkonstanten von 0.1 s und einer Modulationsfrequenz von 100 kHz aufgenommen. Die  $g_0$ - und  $a_0$ -Werte wurden unter Verwendung von DPPH (2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazil;  $g = 2.00365$ ) als Standard kalibriert. Die experimentell hervorgerufenen Fehler sind:  $\Delta g_0 = \pm 0.002$ ,  $\Delta a_0 = \pm 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

### **Massenspektrometrie:**

Die massenspektrometrischen Charakterisierungen der Verbindungen wurden mit einem Massenspektrometer der Firma Finnigan (MAT 90) durchgeführt.

### **Röntgenstrukturanalyse:**

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mittels eines Diffraktometers des Typs  $\kappa$ -CCD der Firma Nonius bzw. SMART 1000 CCD der Firma Bruker bei tiefen Temperaturen (123 – 173 K) durchgeführt. Die kristallographischen Daten der gemessenen Verbindungen sind im Anhang dieser Arbeit aufgeführt.



### Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Untersuchungen von **33**, **34** und **54** wurden mit einem Kalorimeter der Firma Netzsch (STA 409 PC Luxx<sup>®</sup>) bzw. mit einem Kalorimeter der Firma Rheometric Scientific (DSC SP) unter Schutzgas (Argon) mit einer Heizrate von 5 K/min in einem Temperaturbereich von 60 - 260 °C durchgeführt. Die Proben wurden unter Schutzgasatmosphäre in einer Inertgasbox (Argon) in verschließbare Aluminiumtiegel ( $V = 25\mu\text{L}$ ) präpariert. Die interne Kalibration der Geräte erfolgte durch Messungen der Schmelzenthalpien von Sn, RbNO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub>, Zn und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### UV/Vis-Spektroskopie

Die elektronischen Spektren von **19** und **33** wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian (Cary 50 Scan) unter Verwendung von speziellen verschließbaren Quarzküvetten durchgeführt.

### 4.3 Verwendete Abkürzungen

TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
abs.	absolut
THF	Tetrahydrofuran
ber.	berechnet
gef.	gefunden
EI	Elektronenstoßionisation
CI	chemische Ionisierung
Me	Methyl
Et	Ethyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	tertiär Butyl
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
Ph	Phenyl
h	Stunden
min	Minuten

## Abkürzungen für die Beschreibung der NMR-spektroskopischen Daten

$\delta$	chemische Verschiebung
ppm	parts per million
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
br	breit

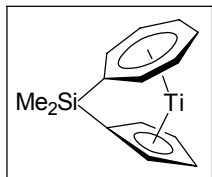
#### 4.4 Chemikalien und Ausgangsverbindungen

*n*-BuLi, TMEDA, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>, CNtBu, CN-*o*-Xy, Chlorwasserstoff (1M in Diethylether), Tetrafluorborsäure (54 Gew.-% in Diethylether), Styrol, Brombenzol, Iod, PMe<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, Ph<sub>2</sub>PCl, PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> und Rh(COD)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> wurden entweder aus dem Chemikalienbestand der Arbeitsgruppe oder aus dem Chemikalienfachhandel (Acros, Aldrich, VWR, Strem, Fluka) bezogen.

Natriumcyclopentadienid<sup>[198]</sup>, (Trimethylsilyl)cyclopentadien<sup>[199]</sup>, (Cyclopentadienyl)-titantrichlorid<sup>[200]</sup>, (Cycloheptatrienyl)(Cyclopentadienyl)titan (**19**)<sup>[56b]</sup>, (Cycloheptatrienyl)-Cyclopentadienylvanadium<sup>[201]</sup>, (Cyclopentadienyl)zirkoniumtrichlorid<sup>[202]</sup>, 1,1'-Dilithiotrophen (**21**)<sup>[57a]</sup>, (Cycloheptatrienyl)(Indenyl)titan (**66**), Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[203]</sup>, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden und Tropicidin<sup>[204]</sup> wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

## 4.5 Synthesevorschriften

### 4.5.1 $[Me_2Si(\eta^7-C_7H_6)(\eta^5-C_5H_4)Ti]$ ([1]Silatroticenophan, **33**)



Eine Lösung von *n*-BuLi (62.5 mmol) und TMEDA (8.54 g, 11.1 mL, 73.5 mmol) in 60 mL abs. Hexan wurde portionsweise mit **19** (5.0 g, 24.5 mmol) versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die braune Suspension, die  $[(C_7H_6Li \cdot TMEDA)(C_5H_4Li \cdot TMEDA)Ti]$  enthält, auf -

-78 °C gekühlt und mit einer auf -78 °C gekühlten Dichlordimethylsilan-Lösung (6.45 g, 6.1 mL, 50.0 mmol in 150 ml Hexan) innerhalb 6 h tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Suspension über ein Celite-Pad filtriert. Das blaugrüne Filtrat wurde vom Lösungsmittel vollständig befreit und der zurückbleibende blaugrüne ölige Feststoff in wenigen Millilitern Hexan suspendiert, filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt (2.50 g, 39 %) wurde in Form eines blauen Feststoffes erhalten, das durch Kristallisation einer gesättigten Lösung in THF/Hexan bei -78 °C aufgereinigt werden konnte. Einkristalle der Verbindung wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung auf -25 °C erhalten.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.89 (m, 4H,  $\beta$ - und  $\gamma$ - $C_7H_6$ ), 4.87 (m, 4H,  $C_5H_4$ ), 4.75 (dm, 2H,  $\alpha$ - $C_7H_6$ ), 0.41 (s, 6H,  $(CH_3)_2Si$ ).

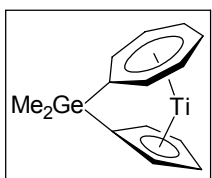
$^{13}C\{H\}$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 101.2 ( $\beta$ - $C_7H_6$ ), 101.0 ( $C_5H_4$ ), 100.6 ( $C_5H_4$ ), 89.7 ( $\gamma$ - $C_7H_6$ ), 87.6 ( $\alpha$ - $C_7H_6$ ), 83.6 (*i*- $C_5H_4$ ), 61.6 (*i*- $C_7H_6$ ), -5.9 ( $SiCH_3$ ).

CHN (%) ber. für  $C_{14}H_{16}SiTi$ : C 64.61, H 6.20; gef.: C 63.44, H 6.49.

MS (CI, 70 eV):  $m/z$  260 ( $M^+$ ), 245 ( $M^+ - CH_3$ ), 230 ( $M^+ - (CH_3)_2$ ), 202 ( $M^+ - Si(CH_3)_2$ ).

UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 663 (105).

### 4.5.2 $[Me_2Ge(\eta^7-C_7H_6)(\eta^5-C_5H_4)Ti]$ ([1]Gerमतroticenophan, **34**)



Eine Lösung von *n*-BuLi (23.0 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan, 36.7 mmol) und TMEDA (5.12 g, 6.65 mL, 44.1 mmol) in 60 mL Hexan wurde portionsweise mit **19** (3.0 g, 14.7 mmol) versetzt und 24 h gerührt. Anschließend wurde die braune Suspension, die

$[(C_7H_6Li \cdot TMEDA)(C_5H_4Li \cdot TMEDA)Ti]$  enthält, auf -78 °C gekühlt und mit einer auf -78 °C gekühlten Dichlordimethylgerman-Lösung (3.83 g, 2.54 mL, 22.0 mmol in 120 ml Hexan) innerhalb 6 h tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf

Raumtemperatur erwärmt und die Suspension über ein Celite<sup>®</sup>-Pad filtriert. Das grüne Filtrat wurde vom Lösungsmittel vollständig befreit und der zurückbleibende blaugrüne ölige Feststoff in 20 mL Hexan und 10 mL THF gelöst und zur Kristallisation auf  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde isoliert und die Mutterlauge weiter eingeeengt und nochmals zum Kristallisieren auf  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die Produkte der 1. und 2. Kristallisation wurden vereinigt und es konnten 0.806 g (18 %) **34** in Form eines extrem luftempfindlichen blauen Feststoffes erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer gesättigten Toluol-Lösung auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

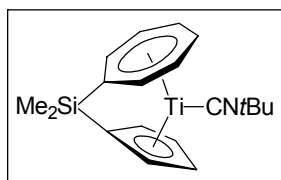
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.96 (m, 2H,  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 5.88 (m, 2H,  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 4.95 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.87 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.76 (m, 2H,  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 0.50 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) = 100.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 100.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 100.3 ( $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 89.5 ( $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 88.6 ( $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 81.6 ( $i\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 58.8 ( $i\text{-C}_7\text{H}_6$ ),  $-6.0$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ ).

Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{GeTi}$ : C 55.18, H 5.29; gef.: C 54.74, H 5.45.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  306 ( $\text{M}^+$ ), 291 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 276 ( $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2$ ), 202 ( $\text{M}^+ - \text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### 4.5.3 $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{CNtBu})]$ (**33-CNtBu**)



Eine gerührte Lösung von **33** (0.77 mmol, 0.20 g in 10 mL THF) wurde tropfenweise innerhalb von 5 min mit einer Lösung von *tert*-Butylisocyanid (0.77 mmol, 63.9 mg in 5 mL THF) versetzt. Nach Zugabe wurden weitere 10 min gerührt, die resultierende braune

Lösung auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und schließlich auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die so erhaltenen braunen Kristalle von **33-CNtBu** (0.64 mmol, 0.22 g, 83 %) wurden von der Mutterlauge abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden.

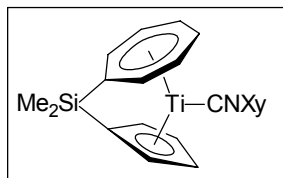
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.98 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.59 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.10 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.90 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.78 (dm, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 0.86 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.41 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) = 100.2 ( $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 99.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 98.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 91.3 ( $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 88.3 ( $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 85.4 ( $i\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 63.3 ( $i\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 53.8 ( $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.5 ( $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-5.8$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). Aufgrund der Polymerisation des Isocyanides in Lösung konnte das Signal des koordinierenden Isocyanidkohlenstoffatoms in **33-CNtBu** nicht detektiert werden.

IR (KBr):  $2153\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

Elementaranalyse (%) ber. für  $C_{19}H_{25}NSiTi$ : C 66.46, H 7.34, N 4.08; gef.: C 66.65, H 7.46, N 4.51.

#### 4.5.4 $[Me_2Si(\eta^7-C_7H_6)(\eta^5-C_5H_4)Ti(CNC_6H_3(CH_3)_2)]$ (**33-CN-o-Xy**)



Eine Lösung von 2,6-Dimethylphenylisocyanid (0.69 mmol, 90.7 mg in 5 mL THF) wurde tropfenweise mit einer Lösung von [1]Silatroticenophan (0.69 mmol, 0.18 g in 10 mL THF) innerhalb von 5 min. versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die braunrote Reaktionsmischung weitere 15 min gerührt und die Lösung anschließend im Vakuum auf ca. ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt. Anschließendes Kühlen der Reaktionslösung auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  führte zur Kristallisation von  $[Me_2Si(\eta^7-C_7H_6)(\eta^5-C_5H_4)Ti(CNC_6H_3(CH_3)_2)]$  (0.61 mmol, 0.24 g, 89 %) in Form von rot-braunen Kristallen, die abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet wurden.

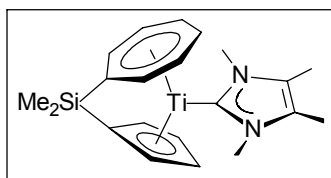
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$ (ppm) = 6.71 (t, 1H,  $C_6H_3$ ), 6.57 (d, 2H,  $C_6H_3$ ), 5.95 (m, 2H,  $C_7H_6$ ), 5.77 (m, 2H,  $C_7H_6$ ), 4.96 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.89 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.78 (dm, 2H,  $C_7H_6$ ), 2.04 (s, 6H,  $(CH_3)_2C_6H_3$ ), 0.42 (s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 170.5 (CNR), 134.9 (*i*- $C_6H_3$ ), 128.5 ( $C_6H_3$ ), 128.1 ( $C_6H_3$ ), 127.9 ( $C_6H_3$ ), 100.3 ( $C_7H_6$ ), 100.0 ( $C_5H_4$ ), 99.3 ( $C_5H_4$ ), 91.1 ( $C_7H_6$ ), 88.4 ( $C_7H_6$ ), 85.4 (*i*- $C_5H_4$ ), 63.1 (*i*- $C_7H_6$ ), 18.6 ( $C_6H_3(CH_3)_2$ ), -5.8 ( $Si(CH_3)_2$ ).

IR (KBr):  $2112\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(C\equiv N)$ ).

Elementaranalyse (%) ber. für  $C_{23}H_{25}NSiTi$ : C 70.58, H 6.44, N 3.58; gef.: C 70.13, H 6.70, N 3.50.

#### 4.5.5 $[Me_2Si(\eta^7-C_7H_6)(\eta^5-C_5H_4)Ti(C(NCH_3)_2(CCH_3)_2)]$ [**33-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub>**]



Eine Lösung von 0.232 g (0.891 mmol) **33** in 20 mL THF wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0.111 g (0.891 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden in 10 mL THF versetzt. Bei Zugabe der Carbenlösung wurde ein sofortiger Farbumschlag von blaugrün nach rotbraun beobachtet. Die Reaktionslösung wurde daraufhin weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung dann auf wenige Milliliter eingengt und das Produkt bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Es konnten 0.281 g (82 %) des Carbenadduktes in analytisch reiner Form erhalten werden.

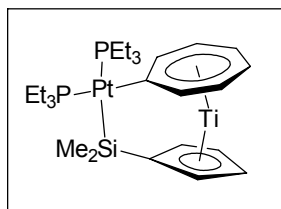
$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.94 (m, 2H,  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 5.69 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.97 (d, 2H,  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 4.47 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.42 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.28 (s, 6H,  $((\text{N-CH}_3)_2)$ ), 1.42 (s, 6H,  $((\text{C-CH}_3)_2)$ ), 0.61 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 190.0 (Ti-C), 122.6  $((\text{C-CH}_3)_2)$ , 100.8 ( $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 96.9 ( $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 94.8 ( $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 92.1 ( $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 88.9 ( $i\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 88.7 ( $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 66.2 ( $i\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 35.6  $((\text{N-CH}_3)_2)$ , 8.4  $((\text{C-CH}_3)_2)$ , -5.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

Aufgrund der außerordentlichen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Sauerstoff und Wasser konnten keine zufriedenstellenden elementaranalytischen Daten erhalten werden.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  260 ( $\text{M}^+\text{-C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2$ ).

#### 4.5.6 $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Me}_2\text{Si}\}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ti}]$ ( $[2]\text{Platinasilatroticenophan}$ , **45**)



Eine Lösung von **33** (0.074 g, 0.28 mmol) in 20 mL Toluol wurde tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  (0.155 g, 0.28 mmol) in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Die entstandene grüne Lösung wurde bis zur Trockene im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit 40 mL Hexan extrahiert und filtriert. Einengen des Filtrates auf etwa 2 mL und anschließendes Abkühlen auf -25 °C führte zur Isolierung von **45** (0.05 g, 26 %) in Form eines grünen, kristallinen Feststoffes. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch vorsichtiges Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.87 (m, 4H,  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$  and  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 5.78 (m, 2H,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 5.62 (m,  $^3J_{\text{PtH}} = 67$  Hz, 2H,  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 5.09 (m, 2H,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 1.62 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.93 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.81 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.77 (m, 6H,  $^2J_{\text{PtH}} = 24$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 2.3$  Hz,  $\text{SiCH}_3$ ).

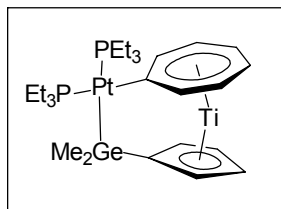
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 120.3 ( $i\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 102.4 ( $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 97.0 ( $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 91.5 (m,  $^2J_{\text{PtC}} = 79$  Hz,  $^3J_{\text{PtP}} = 9.2$  Hz,  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 90.7 (m,  $^3J_{\text{PtC}} = 33$  Hz,  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 89.0 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 104$  Hz and 15 Hz,  $i\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 86.4 ( $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 18.3 (m,  $^2J_{\text{PtC}} = 28$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 27$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$  *trans* zu  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 15.3 (m,  $^1J_{\text{CP}} = 17.7$ ,  $^2J_{\text{PtC}} = 12.2$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$  *trans* zur Silylgruppe), 8.8 (m,  $^3J_{\text{PtC}} = 22.7$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$  *trans* zu  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 8.0 (m,  $^3J_{\text{PtC}} = 10.9$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$  *trans* zur Silylgruppe), 7.5 (m,  $^2J_{\text{PtC}} = 76.8$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz und 1.5 Hz,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 11.23 (m,  $^1J_{\text{PtP}} = 994$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 17$  Hz,  $\text{PEt}_3$  *trans* zur Silylgruppe), 8.54 (m,  $^1J_{\text{PtP}} = 2108$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 17$  Hz,  $\text{PEt}_3$  *trans* zu  $\text{C}_7\text{H}_6$ ).

$^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = -4630 (dd,  $^1J_{\text{PtP}} = 2108$  Hz und 994 Hz,  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ ).

Elementaranalyse (%) ber. für  $C_{26}H_{46}P_2PtSiTi$ : C 45.15, H 6.70; gef.: C 45.57, H 6.85.

4.5.7  $[Pt(PEt_3)_2Me_2Ge](\eta^7-C_7H_6)(\eta^5-C_5H_4)Ti]$  ([2]Platinagermatroticenophan, **46**)



Eine Lösung von **34** (0.128 g, 0.42 mmol) in 20 mL Toluol wurde tropfenweise mit einer Lösung von  $Pt(PEt_3)_3$  (0.231 g, 0.42 mmol) in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Die entstandene grüne Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL Hexan suspendiert und der resultierende Feststoff durch Filtration isoliert. Mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit Hexan lieferte 0.235 g (0.32 mmol, 76 %) **46** in Form eines grünen Feststoffes.

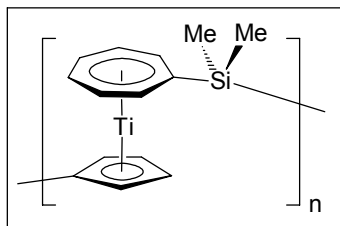
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.85, (m, 2H,  $\alpha$ - $C_5H_4$ ), 5.83 (m, 4H,  $\beta$ - $C_7H_6$  und  $\gamma$ - $C_7H_6$ ), 5.66 (m,  $^3J_{PtH}$  = 62 Hz, 2H,  $\alpha$ - $C_7H_6$ ), 5.13 (m, 2H,  $\beta$ - $C_5H_4$ ), 1.61 (m, 6H,  $PCH_2CH_3$ ), 1.23 (m, 6H,  $PCH_2CH_3$ ), 0.92 (m, 9H,  $PCH_2CH_3$ ), 0.83 (d, 6H,  $^3J_{PH}$  = 1.8 Hz,  $GeCH_3$ ), 0.79 (m, 9H,  $PCH_2CH_3$ ),

$^{13}C\{H\}$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 124.3 (*i*- $C_5H_4$ ), 102.9 ( $\alpha$ - $C_5H_4$ ), 96.9 ( $\beta$ - $C_5H_4$ ), 90.9 (m,  $^2J_{PtC}$  = 33.8 Hz,  $^3J_{PtP}$  = 2.0 Hz,  $\alpha$ - $C_7H_6$ ), 90.6 (m,  $\beta$ - $C_7H_6$ ), 86.2 ( $\gamma$ - $C_7H_6$ ), 18.2 (m,  $^1J_{CP}$  = 26.7 Hz,  $^3J_{CP}$  = 3.6 Hz,  $PCH_2CH_3$  *trans* zu  $C_7H_6$ ), 15.6 (m,  $^1J_{CP}$  = 21.8,  $^3J_{CP}$  = 1.6 Hz,  $PCH_2CH_3$  *trans* zur Germylgruppe), 8.8 (m,  $^3J_{PtC}$  = 21.6 Hz,  $PCH_2CH_3$  *trans* zu  $C_7H_6$ ), 8.0 (m,  $^3J_{PtC}$  = 15.1 Hz,  $PCH_2CH_3$  *trans* zur Germylgruppe), 7.0 (dm,  $^3J_{CP}$  = 14.5 Hz,  $GeCH_3$ ). Die chemische Verschiebung der *i*- $C_7H_6$  Resonanz konnte aufgrund unzureichender Auflösung nicht bestimmt werden.

$^{31}P\{H\}$ -NMR (162 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 6.18 (m,  $^1J_{PtP}$  = 1647 Hz,  $^2J_{PP}$  = 16.6 Hz,  $PEt_3$  *trans* zur Germylgruppe), 9.07 (m,  $^1J_{PtP}$  = 2013 Hz,  $^2J_{PP}$  = 16.6 Hz,  $PEt_3$  *cis* zur Germylgruppe).

Elementaranalyse (%) ber. für  $C_{26}H_{46}P_2PtGeTi$ : C 42.42, H 6.30; gef.: C 42.32, H 6.33.

MS (EI, 70eV):  $m/z$  736 ( $M^+$ ), 618 ( $M^+ - PEt_3$ ), 603 (618- $CH_3$ ), 589 (618- $C_2H_5$ ), 570 (618-Ti), 555 (603-Ti).

4.5.8 Platinkatalysierte Ringöffnungspolymerisation von **33**

Ein verschließbares J. Young NMR-Rohr wurde mit einer Lösung von **33** (0.102 g, 0.392 mmol) und **45** (8.1 mg, 11.76  $\mu$ mol, 3 mol-%) in  $d^6$ -Benzol auf 80 °C für 64 h geheizt. Der Verlauf der ringöffnenden Polymerisation konnte per  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie verfolgt werden. Nach Beendigung der

Umsetzung wurde die resultierende grüne Suspension in einen Schlenkkolben überführt, bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 5 mL Dichlormethan extrahiert. Das Extrakt wurde zur Fällung in eine schnell gerührte Hexan-Lösung tropfenweise eingespritzt. Filtration und anschließendes Waschen des grünen Feststoffes führte zur Isolierung von 0.094 g (92 %) Poly(troticenylsilan).

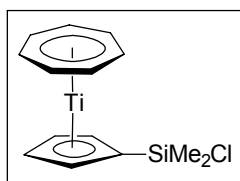
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.54 (br m, 6H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.15 (br m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.52 (br s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 110.9 ( $i$ - $\text{C}_4\text{H}_5$ ), 103.8 ( $\alpha$ - $\text{C}_4\text{H}_5$ ), 100.5 ( $\beta$ - $\text{C}_4\text{H}_5$ ), 95.7 ( $i$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 91.2 ( $\alpha$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 89.1 ( $\beta$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 87.7 ( $\gamma$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ ), -0.4 ( $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (53.67 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = -6.43 ( $\text{SiCH}_3$ ).

Elementaranalyse (%) ber. für  $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{SiTi})_n$ : C 64.61, H 6.20; gef.: C 64.84, H 6.65.

MS (MALDI-TOF, Matrix: DCTB):  $m/z$  1301 – 5986  $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{SiTi})_n$  mit  $n = 5$ -23

4.5.9  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Ti}]$  (**48**)

Zu einer Lösung von 0.133 g (0.51 mmol) **33** wurde tropfenweise bei Raumtemperatur eine etherische Chlorwasserstoff-Lösung (255  $\mu$ L einer 2M Lösung in Diethylether, 0.51 mmol) getropft. Es erfolgte ein langsamer Farbumschlag von blaugrün nach grün. Nach beendeter

Zugabe wurde die Reaktionslösung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Extraktion des öligen Rückstandes mit Benzol und anschließende Kristallisation aus THF lieferte 0.110 g (0.37 mmol; 73 %) des Produktes in Form eines bläulichen Feststoffes.



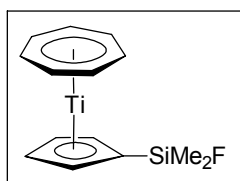
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.41 (s, 7H,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 5.06 (s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.41 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 105.7 (*i*- $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 102.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 100.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 86.9 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 2.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (39.80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 15.1 ( $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  296 ( $\text{M}^+$ ), 203 ( $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{Cl}$ ).

#### 4.5.10 $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{F})\text{Ti}]$ (**49**)



Zu einer Lösung von 0.112 g (0.430 mmol) **33** in 20 mL Diethylether werden tropfenweise eine etherische Lösung von Tetrafluorborsäure (0.07 g, 0.430 mmol, 54 Gew.-% in Diethylether) bei Raumtemperatur gegeben. Die resultierende grüne Lösung wurde weitere 3 h bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus einer THF/Hexan-Mischung bei -25 °C in Form eines blauen Feststoffes isoliert (0.093 g, 77 %).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.43 (s, 7H,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 5.08 (s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.25 (d,  $^3J_{\text{HF}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$ ).

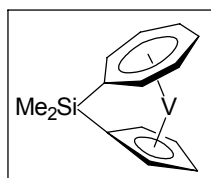
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 105.2 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 18.6$  Hz, *i*- $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 102.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 100.3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 86.7 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ), -0.9 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 16.9$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$ ).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 15.8 (d,  $^1J_{\text{SiF}} = 276.3$  Hz,  $\text{SiMe}_2\text{F}$ ).

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 151.1 (m,  $^1J_{\text{SiF}} = 276.7$  Hz,  $\text{SiMe}_2\text{F}$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  280 ( $\text{M}^+$ ), 203 ( $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{F}$ ).

#### 4.5.11 $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{V}]$ (*[1]Silatrovacenophan*) (**54**)



Ein Schlenkkolben wurde mit 1.45 g (7.0 mmol) Trovacene und 40 mL Hexan versetzt. Nach Zugabe von 2.44 g (3.17 mL, 21.0 mmol) TMEDA and 7.0 mL *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan, 17.5 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die

entstandene Suspension wurde sodann auf -78 °C gekühlt, innerhalb von 6 h mit einer Lösung von 1.81 g (1.7 mL, 14.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  in 100 mL Hexan tropfenweise versetzt und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde die violette Lösung

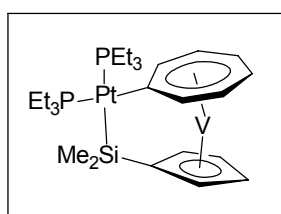
filtriert, das Filtrat auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt und auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wurden so 0.99 g (3.76 mmol; 54 %) von **54** in analytisch reiner Form erhalten. Weiteres Einengen und Kristallisieren der Mutterlauge führte zur Isolierung von zusätzlichem, weniger reinem Produkt. Die Gesamtausbeute betrug 1.31 g (71 %).

Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{SiV}$ : C 63.86, H 6.12; gef.: C 62.44, H 6.37.

MS (CI, 70 eV):  $m/z$  263 ( $\text{M}^+$ ).

EPR (X-Band, 9.05 GHz, Hexan, 285 K):  $g_0 = 1.987$  und  $a_0(^{51}\text{V}) = 6.80 \text{ mT} = 6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5.12 [ $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Me}_2\text{Si}\}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{V})$ ] ([2]Platinasilatrovacenophan) (**56**)

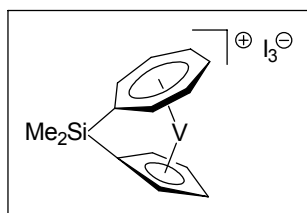


Eine Toluol-Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.296 g, 0.54 mmol) wurde tropfenweise mit einer Lösung von **54** (0.142, 0.54 mmol) in Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Die entstandene graue Lösung wurde für ca. 15 h bei  $50^{\circ}\text{C}$  gehalten und anschließend auf ca. 3 mL eingengt. Anschließendes Abkühlen auf  $-25^{\circ}\text{C}$  führte zur Kristallisation von **56** (0.125 g, 33 %) in Form eines gräulichen Feststoffes, der dreimal mit 1 mL Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen auf  $-14^{\circ}\text{C}$  einer gesättigten THF/Hexan-Lösung erhalten werden.

Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{PtSiV}$ : C 44.95, H 6.67; gef.: C 44.60, H 6.75.

EPR (X-Band, 9.05 GHz, Hexan, 285 K):  $g_0 = 1.987$  und  $a_0(^{51}\text{V}) = 7.10 \text{ mT} = 6.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5.13 [ $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{V})$ ][ $\text{I}_3$ ] (**[54]I<sub>3</sub>**)

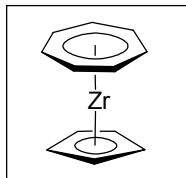


0.255 g (0.97 mmol) **54** wurden in ca. 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.370 g (1.46 mmol) Iod in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  innerhalb von 5 min versetzt. Bei Zugabe der Iod-Lösung konnte eine sofortige Fällung eines dunkelbraunen Feststoffes beobachtet werden. Die Suspension wurde 1h gerührt und der ausgefallene Feststoff anschließend filtriert. Der Rückstand wurde anschließend dreimal mit jeweils 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 0.350 g (0.544 mmol; 58 %) des Produktes in Form eines tiefrotbraunen, luftempfindlichen Feststoffes isoliert werden.

Feststoffes beobachtet werden. Die Suspension wurde 1h gerührt und der ausgefallene Feststoff anschließend filtriert. Der Rückstand wurde anschließend dreimal mit jeweils 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 0.350 g (0.544 mmol; 58 %) des Produktes in Form eines tiefrotbraunen, luftempfindlichen Feststoffes isoliert werden.

Elementaranalyse (%) ber. für  $C_{14}H_{16}I_3SiV \cdot 0.5 C_4H_{10}O$ : C 28.22, H 3.11, gef.: C 28.17, H 3.20.

#### 4.5.14 $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr]$ (Trozircen) (**58**)



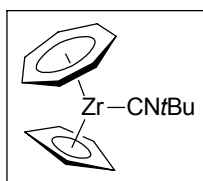
Die Synthese von **58** erfolgte analog zur Synthese von **19**<sup>[56b]</sup>. Ein Schlenkkolben wurde mit Magnesium-Späne (2.17 g, 89.3 mmol), katalytischen Mengen wasserfreiem Eisen(III)-chlorid, frisch destilliertem Cycloheptatrien (5.5 mL, 4.89 g, 53.1 mmol) und 10 mL THF versetzt. Zur Suspension wurde tropfenweise eine Lösung von  $CpZrCl_3$  (6.5 g, 24.75 mmol) in 50 ml THF innerhalb 1 h gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden das Lösungsmittel und überschüssiges  $C_7H_8$  im Vakuum entfernt. Sublimation des Rückstandes (140 °C,  $10^{-2}$  mbar) lieferte 1.6 g (26 %) **58** in Form eines luftempfindlichen purpurfarbenen Feststoffes.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$ (ppm) = 5.24 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 5.23 (s, 7H,  $C_7H_7$ ).

$^{13}C\{H\}$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$ (ppm) = 101.0 ( $C_5H_5$ ), 80.5 ( $C_7H_7$ ).

Die vollständige Charakterisierung der Verbindung einschließlich Elementaranalyse wurde bereits in einer früheren Publikation veröffentlicht.<sup>[19d]</sup>

#### 4.5.15 $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr(CNC(CH_3)_3)]$ (**58-CNtBu**)



Zu einer Lösung von  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr]$  (200 mg, 0.81 mmol) in 20 mL THF wurde tropfenweise eine Lösung von *tert*-Butylisocyanid (67.2 mg, 0.81 mmol in 10 mL THF) innerhalb von 10 min gegeben. Bei der Zugabe wurde ein sofortiger Farbumschlag von purpur nach orange beobachtet. Die Lösung wurde für weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend bis zur Trockne eingengt. Es wurden 254 mg (95 %)  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr(CNC(CH_3)_3)]$  eines orangefarbenen Feststoffes erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung auf -25°C erhalten werden.

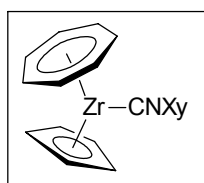
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$ (ppm) = 5.42 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.89 (s, 7H,  $C_7H_7$ ), 0.68 (t, 9H,  $CCH_3$ ).

$^{13}C\{H\}$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$ (ppm) = 148.0 (CNR), 98.3 ( $C_5H_5$ ), 81.3 ( $C_7H_7$ ), 55.3 ( $CCH_3$ ), 29.2 ( $CCH_3$ ).

IR (KBr):  $2156\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(C\equiv N)$ ).

Elementaranalyse (%) ber. für  $C_{17}H_{21}NZr$ : C 61.77, H 6.40, N 4.24; gef.: C 60.29, H 6.32, N 3.96. Die Werte der Elementaranalyse sind vermutlich aufgrund des teilweisen Verlustes des Isocyanid-Liganden beim Trocknungsvorgang der Kristalle im Hochvakuum nicht zufrieden stellend.

#### 4.5.16 $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr(CNC_3H_6(CH_3)_2)]$ (**58-CN-o-Xy**)



Eine Lösung von  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr]$  (250 mg, 1.01 mmol) in 25 mL THF wurde tropfenweise mit einer Lösung von 2,6-Dimethylphenylisocyanid (133 mg, 1.01 mmol) in 15 mL THF versetzt. Bei Zugabe des Isocyanides wurde ein sofortiger Farbumschlag von purpur nach orange-rot beobachtet. Die Lösung wurde für weitere 15 min gerührt und schließlich bis zur Trockene eingengt. Es wurden 371 mg (97 %) von  $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr(C_3H_6(CH_3)_2)]$  in Form eines roten Feststoffes isoliert. Einkristalle der Verbindung konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden.

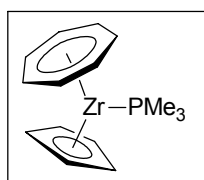
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 6.71 (t, 1H,  $C_6H_3$ ), 6.56 (d, 2H,  $C_6H_3$ ), 5.46 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.89 (s, 7H,  $C_7H_7$ ), 2.03 (s, 6H,  $CCH_3$ ).

$^{13}C\{H\}$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 171.3 (CNR), 134.9 (*i*- $C_6H_3$ ), 128.8 ( $C_6H_3$ ), 128.1 ( $C_6H_3$ ), 127.8 ( $C_6H_3$ ), 98.4 ( $C_5H_5$ ), 82.0 ( $C_7H_7$ ), 18.6 ( $CCH_3$ ).

IR (KBr): 2134  $cm^{-1}$  ( $\nu(C\equiv N)$ ).

Elementaranalyse (%) ber. für  $C_{21}H_{21}NZr$ : C 66.62, H 5.59, N 3.70; gef.: C 65.91, H 6.10, N 3.29. Die Werte der Elementaranalyse sind vermutlich aufgrund des teilweisen Verlustes des Isocyanid-Liganden beim Trocknungsvorgang der Kristalle im Hochvakuum nicht zufrieden stellend.

#### 4.5.17 $[(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)Zr(P(CH_3)_3)]$ (**58-PMe<sub>3</sub>**)



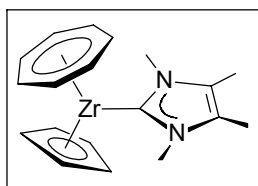
Zu einer Lösung von **58** (50 mg, 0.20 mmol) in  $d^8$ -Toluol wurden 15 mg (0.20 mmol) Trimethylphosphan gegeben und für 5 min gerührt, bevor die Reaktionsmischung in ein NMR-Rohr überführt wurde. Aufgrund der Labilität des Phosphanliganden konnte das Addukt **58-PMe<sub>3</sub>** nicht in reiner Form isoliert werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels der Reaktionsmischung bzw. beim Versuch der Kristallisation des Adduktes konnte lediglich unkoordiniertes **58** zurückisoliert werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 4.97 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.42 (s, 7H,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 0.57 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 2.58$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 97.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 79.7 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 16.5 ( $^1J_{\text{PC}} = 12.8$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = -52.2 (s).

#### 4.5.18 $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2)]$ (**58**- $\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2$ )



0.121 g (0.489 mmol)  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}]$  werden in einem Schlenk Kolben vorgelegt und in 20 mL THF gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 0.061 g (0.489 mmol) Tetramethyl-imidazolin-2-yliden in 10 mL THF zur gerührten Trozircocen-Lösung getropft. Man

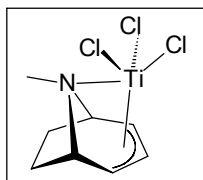
beobachtet bei der Zugabe einen sofortigen Farbumschlag von purpur nach gelborange. Die Lösung wird noch weitere 10 min gerührt und anschließend bis zur Trockene eingeeengt. Es werden 0.180 g (99 %) des Carbenadduktes in Form eines gelborangenen Feststoffes erhalten. Einkristalle wurden durch langsames Kühlen einer gesättigten THF-Lösung bei -40 °C erhalten und für die Röntgenstrukturbestimmung verwendet.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.30 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.75 (s, 7H,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 3.28 (s, 6H,  $(\text{N-CH}_3)_2$ ), 1.35 (s, 6H,  $(\text{C-CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 191.2 ( $\text{Zr}=\text{C}$ ), 123.1 ( $((\text{C-CH}_3)_2)$ ), 98.1 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 80.4 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 36.1 ( $((\text{N-CH}_3)_2)$ ), 8.4 ( $((\text{C-CH}_3)_2)$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  247 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2$ ).

#### 4.5.19 $[\eta^3/\eta^1\text{-(C}_8\text{H}_{12}\text{N)TiCl}_3]$ (**61**)



2.31 g (12.2 mmol)  $\text{TiCl}_4$  wurden in 50 mL abs. Hexan gelöst und tropfenweise mit 3.0 g (24.4 mmol) Tropidin (**59**) versetzt. Bei Zugabe kann die Fällung eines grünlichen Niederschlages beobachtet werden. Die Suspension wurde abfiltriert, der erhaltene Rückstand mit Dichlormethan

extrahiert. Eineengen der Lösung bis zur Trockene liefert 2.96 g (10.7 mmol; 88 %) **61** in Form eines blauen, luftempfindlichen Feststoffes. Eine analytische reine Probe von **61** wurde durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Hexan in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **61** erhalten werden.

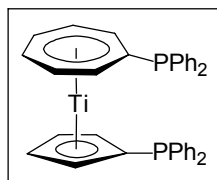
$^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 5.15 (t, 1H,  $H_3$ ), 4.84 (dd, 2H,  $H_2+H_4$ ), 3.12 (m, 2H,  $H_1+H_5$ ), 1.97 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.20 (m, 4H,  $H_6+H_7$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (67.5 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 123.6 (C3), 111.6 (C2+C4), 64.6 (C1+C5), 41.5 (C8), 33.8 (C6+C7).

Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NTi}$ : C 34.76, H 4.38, N 5.07; gef.: C 34.98, H 4.43, N 5.10.

MS (CI, 70 eV):  $m/z$  275 ( $\text{M}^+$ ), 240 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 205 ( $\text{M}^+-2\text{Cl}$ ).

4.5.20  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Ti}]$  (1,1'-Bis(diphenylphosphino)troticen; *dppti*) (**31**)



Die Synthese von **31** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[57b]</sup> Dazu wurden 3.0 g (14.7 mmol) **19** in eine Lösung aus 6.65 mL TMEDA (44.1 mmol) und 23 mL *n*-BuLi (36.8 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) in 80 mL Hexan portionsweise gegeben. Die

Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend innerhalb 30 min mit 9.15 mL (51.4 mmol, 3.5 Äq.)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  tropfenweise versetzt. Die resultierende grüne Suspension wurde weitere 30 min gerührt, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der grünliche Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca. 100 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde wiederum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Toluol (ca. 100 mL) erneut extrahiert. Das Filtrat wurde bis auf ca. 20 mL eingengt und auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, deaktiviert mit 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , Laufmittel Toluol) säulenchromatographisch gereinigt. Die isolierte grüne Fraktion wurde schließlich vollständig vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand in abs. Pentan suspendiert. Filtration der Suspension und Trocknung des isolierten hellgrünen Feststoffes im Hochvakuum lieferte 0.7 g (1.32 mmol; 9 %) **31** in analytisch reiner Form.

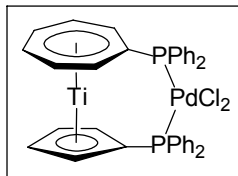
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 7.63-7.15 (m, 20H, arom.  $\text{PPh}_2$ ), 5.52 (t, 2H,  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 5.42 (m, 4H,  $\beta$ - und  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ), 5.15 (m, 2H,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 5.02 (m, 2H,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 139.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 12.9 Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 10.5 Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133.6 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 19.5 Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 19.5 Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.7 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.5 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.3 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.8 Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.8 Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 109.9 (d, *i*- $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  = 10.2 Hz), 103.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.6 Hz,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 101.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.8 Hz,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 93.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 9.0 Hz, *i*- $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 93.0 (d,  $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  = 26.1 Hz), 88.8 (d,  $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.0 Hz), 88.1 (s,  $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$ ).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 18.6 (s,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{-PPh}_2$ ), -17.7 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_2$ ).

Die elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten von **31** wurden bereits in einer früheren Publikation veröffentlicht.<sup>[57b]</sup>

#### 4.5.21 $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{TiPdCl}_2]$ (**31-PdCl<sub>2</sub>**)



0.200 g (0.349 mmol) **31** wurden in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.134 g (0.349 mmol) PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78 °C innerhalb von 15 min versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung

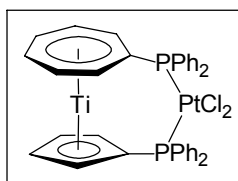
auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Suspension des Rückstandes in Hexan lieferte 0.253 g (0.337 mmol; 97 %) **31-PtCl<sub>2</sub>** als braunen Feststoff, der durch Filtration und Trocknung im Hochvakuum isoliert wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 7.85-7.13 (m, 20H, 2 x P-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 5.77 (m, 4H,  $\beta$ - und  $\gamma$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.61 (m, 2H,  $\alpha$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 4.81 (m, 2H,  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.13 (m, 2H,  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 60.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15.8 Hz, P-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 30.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15.8 Hz, P-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

MS (CI, 70eV):  $m/z$  572 (M<sup>+</sup>-PdCl<sub>2</sub>)

#### 4.5.22 $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{TiPtCl}_2]$ (**31-PtCl<sub>2</sub>**)



0.198 (0.346 mmol) **31** wurden in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.164 g (0.346 mmol) PtCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> gelöst in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78 °C innerhalb von 15 min versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung

auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Suspension des Rückstandes in Hexan lieferte 0.270 g (0.322 mmol; 93 %) **31-PtCl<sub>2</sub>** als grünen Feststoff, der durch Filtration und Trocknung im Hochvakuum in reiner Form isoliert werden konnte.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 7.85-7.13 (m, 20H, 2 x P-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 5.91 (m, 2H,  $\alpha$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.81 (m, 2H,  $\beta$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.62 (m, 2H,  $\gamma$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.16 (m, 2H,  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.87 (m, 2H,  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

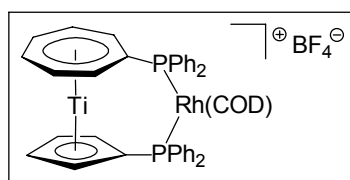
<sup>13</sup>C{H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 136.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.6 (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 65.0 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.3 (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 67.3 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> =

12.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 104.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.3 Hz, α-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 102.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.9 Hz, β-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 93.3 (d, J<sub>CP</sub> = 14.2 Hz, α- oder β-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 90.5 (s, γ-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 89.7 (d, J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, α- oder β-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>). Die Resonanzen der *ipso*-Kohlenstoffatome des Fünf- und des Siebenringliganden wurden nicht detektiert.

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ (ppm) = 38.5 (m, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = Hz 3815.2, *P*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 10.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.8 Hz, *P*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

Elementaranalyse (%) ber. für C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PtTi: C 51.57, H 3.61; gef.: C 51.93, H 3.84.

4.5.23 [(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>PPh<sub>2</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)Ti(Rh(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>))][BF<sub>4</sub>]  
([**31**-Rh(COD)][BF<sub>4</sub>])



0.106 g (0.185 mmol) **31** wurden in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.075 g (0.185 mmol) [Rh(COD)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] gelöst in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT innerhalb von 10 min versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die

Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in abs. Pentan suspendiert. Das Produkt wurde filtriert und in Form eines ockerfarbenen Feststoffes (0.152 g, 0.175 mmol; 95 %) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ (ppm) = 7.88-6.78 (m, 20H, 2 x P-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6.03 (m, 2H, α-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.92 (m, 2H, γ-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.75 (m, 2H, β-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.21 (m, 2H, α-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.01 (m, 2H, β-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.55 (br s, 2H, vinyl-*H* von COD), 4.47 (br s, 2H, vinyl-*H* von COD), 2.41 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> von COD), 2.17 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> von COD).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ (ppm) = 135.2 (d, J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.3 (d, J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42.7 Hz, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.0 (d, J<sub>CP</sub> = 13.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.5 (d, J<sub>CP</sub> = 14.2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.4 (J<sub>CP</sub> = 9.8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.2 (J<sub>CP</sub> = 10.1 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.8 (J<sub>CP</sub> = 10.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 104.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.3 Hz, β-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 103.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz, α-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 101.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 48.4 Hz, *ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 100.8 (m, vinyl-*C* von COD), 85.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 53.8 Hz, *ipso*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 97.2 (m, vinyl-*C* von COD), 93.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.2 Hz, α-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 91.2 (γ-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 90.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.3 Hz, β-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 31.2 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> von COD), 30.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> von COD).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ (ppm) = 52.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22.7 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 148.9 Hz, *P*-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 21.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22.7 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 148.9 Hz, *P*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ (ppm) = -152.6 (s, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)



#### 4.5.24 Protokoll zur Kreuzkupplung von Styrol und Brombenzol

In einem Schlenkolben wurden 3.0 mL DMAc, 1.5 mmol Styrol, 1.0 mmol Brombenzol und 1.5 mmol NaOAc vorgelegt und die Suspension für 15 min auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurden 0.5 mL einer 0.01 molaren Katalysatorlösung (0.025 mmol dppf bzw. **31** und 0.025 mmol PdCl<sub>2</sub> in 2.5 mL DMAc) zugesetzt. Der Fortschritt der Katalyse wurde durch regelmäßige Entnahme von Proben per Gaschromatographie überprüft. Dazu wurden jeweils ca. 50 µL der Reaktionsmischung entnommen, zunächst mit ca. 0.5 mL 0.1 M HCl ausgeschüttelt und die organische Phase mit ca. 1-2 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde vorsichtig mit einer Pasteurpipette von der wässrigen Phase getrennt und auf eine kleine Säule gegeben, die mit wasserfreiem Magnesiumsulfat (ca. 3-4 cm in einer Pasteurpipette) bestückt war. Schließlich wurde die Probe mit Diethylether in ein entsprechendes GC-Gläschen eluiert und anschließend vermessen. Der Umsatz der Katalyse wurde aus dem Integralverhältnis von Stilben und unverbrauchtem Brombenzol aus den Gaschromatogrammen abgeschätzt.

#### 4.5.25 Protokoll zur Hydroformylierung von Styrol

In einer Inertgasbox wurden 5.0 mmol Styrol, 0.010 mmol (0.020 mmol bzw. 0.050 mmol) dppf bzw. **31** und 0.010 mmol Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.05 mol-% [Rh]) und 0.5 mL Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) als interner GC-Standard in 5.0 mL Toluol gelöst und in einen Autoklaven mit Glaseinsatz überführt. Die Argonatmosphäre wurde sodann durch 20 bar CO/H<sub>2</sub> (1/1) ersetzt und die gerührte Reaktionsmischung für 17 h auf 40 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktionsführung wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und der Umsatz bzw. die *n/iso*-Verhältnisse der entstandenen Aldehyde mit Hilfe der Gaschromatographie überprüft.

#### 4.6 Kristallographische Daten

	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>33-CNtBu</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> SiTi	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> GeTi	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NSiTi
Molekulargewicht	260.23 g/mol	304.75 g/mol	343.36 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)	Pnma (Nr. 62)	P21/c (Nr. 14)
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.36	0.10 x 0.10 x 0.30	0.13 x 0.56 x 0.91
<i>A</i> [Å]	7.5213(1)	7.4995(6)	8.2062(1)
<i>B</i> [Å]	11.8120(2)	11.8983(10)	20.0538(2)
<i>C</i> [Å]	13.8540(2)	13.9878(12)	11.6431(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1230.81(3)	1248.15(18)	1854.62(4)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	104.5477(5)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
ber. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.404	1.622	1.230
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.761	3.016	0.523
<i>T</i> [K]	123	133	173
Diffraktometer	Nonius K-CCD	Bruker SM 1000	Nonius K-CCD
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Gem. Reflexe	23981	23920	3373
unabh. Reflexe $\{I_0 > 2\sigma(I_0)\}$	1183 {1117}	1993 {1755}	3373 {3042}
<i>R</i> 1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0390	0.0217	0.0390
<i>wR</i> 2 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0864	0.0588	0.0787
<i>GOF</i>	1.20	1.16	1.17
Restelektronend. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.23/0.54	-0.31/0.54	-0.19/0.29
min/max			
Strukturlösung	E. Herdtweck	S. Randoll	E. Herdtweck

	<b>45</b>	<b>56</b>	<b>58</b>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> P <sub>2</sub> PtSiTi	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> P <sub>2</sub> PtSiV	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Zr
Molekulargewicht	691.61 g/mol	694.68 g/mol	247.44 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P212121 (Nr. 19)	P212121 (Nr. 19)	Pnma (Nr. 62)
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.46	0.10 x 0.13 x 0.58	0.08 x 0.20 x 0.36
<i>A</i> [Å]	7.8446(1)	7.8629(1)	11.1033(2)
<i>B</i> [Å]	17.6912(1)	17.7086(1)	10.5715(2)
<i>C</i> [Å]	20.2936(1)	20.1938(1)	8.2212(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2816.35(4)	2811.80(4)	964.99(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
ber. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.631	1.641	1.703
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.414	5.471	1.084
<i>T</i> [K]	123	123	133
Diffraktometer	Nonius K-CCD	Nonius K-CCD	Nonius K-CCD
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
gem. Reflexe	68763	58165	23575
unabh. Reflexe $\{I_0 > 2\sigma(I_0)\}$	5155 {5071}	5129 {5071}	935 {897}
<i>R</i> 1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0160	0.0128	0.0143
<i>wR</i> 2 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0366	0.0294	0.0334
<i>GOF</i>	1.11	1.07	1.10
Restelektronend. [e/Å <sup>3</sup> ] min/max	-0.78/0.67	-0.57, 0.48	-0.22/0.28
Strukturlösung:	E. Herdtweck	E. Herdtweck	E. Herdtweck

	<b>58-CNtBu</b>	<b>58-C(NMe)<sub>2</sub>(CMe)<sub>2</sub></b>	<b>61</b>
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NZr	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Zr	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> NTi
Molekulargewicht	330.57 g/mol	371.63 g/mol	276.41 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	<i>P21/n</i> (Nr. 14)	<i>P21/c</i> (Nr. 14)
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.38 x 0.56	0.29 x 0.23 x 0.09	0.08 x 0.20 x 0.25
<i>A</i> [Å]	8.3304(1)	10.8427(2)	7.0547(1)
<i>B</i> [Å]	18.5959(2)	13.8621(2)	21.9532(3)
<i>C</i> [Å]	10.1241(1)	11.6218(2)	7.6005(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1568.34(3)	1672.51(5)	1109.23(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	109.5536(7)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
ber. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.400	1.476	1.655
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.688	0.656	1.447
<i>T</i> [K]	133	123	173
Diffraktometer	Nonius K-CCD	Nonius K-CCD	Nonius K-CCD
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
gem. Reflexe	35406	63034	2028
unabh. Reflexe $\{I_0 > 2\sigma(I_0)\}$	1532 {1456}	3032 {2876}	2028 {1867}
<i>R</i> <sub>1</sub> mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0242	0.0224	0.0260
<i>wR</i> <sub>2</sub> mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0571	0.0457	0.0634
<i>GOF</i>	1.09	1.11	1.08
Restelektronend. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.43/0.52	-0.24/0.26	-0.37/0.62
min/max			
Strukturlösung	E. Herdtweck	S. Randoll	E. Herdtweck

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377; b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1952**, 22, 620; G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125; R. D. Adams (Hrsg.), Sonderausgabe: 50th Anniversary of the Discovery of Ferrocene, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 1, 637.
- [2] A. Andersen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 630.
- [3] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 331.
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Weinheim, **1996**.
- [5] D. W. Bruce, D. O'Hare (Hrsg.), *Inorganic Materials*, Wiley, Chichester, **1992**.
- [6] L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, Univeristy Science, California, **1994**.
- [7] P. Köpf-Maier, H. Köpf, *Struct. Bond.* **1988**, 70, 105.
- [8] a) F. Caruso, M. Rossi, *Metal Ions in Biological Systems* **2004**, 42, 353; b) F. Caruso, M. Rossi, *Minireviews in Medicinal Chemistry* **2004**, 4, 49.
- [9] a) H. J. Dauben, L. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5570; b) E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- [10] M. L. H. Green, D. K. P. Ng., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 439.
- [11] a) M. Tamm, B. Dreßel, R. Fröhlich, K. Bergander, *Chem. Commun.* **2000**, 1731; b) M. Tamm, B. Dreßel, R. Fröhlich, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6795; c) M. Tamm, T. Bannenberg, B. Dreßel, R. Fröhlich, D. Kunz, *Organometallics* **2001**, 20, 900.
- [12] M. Tamm, T. Bannenberg, R. Fröhlich, S. Grimme, M. Gerenkamp, *Dalton Trans.* **2004**, 482.
- [13] a) M. Tamm, K. Baum, T. Lügger, R. Fröhlich, K. Bergander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 13, 540; b) M. Tamm, B. Dreßel, V. Urban, T. Lügger, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 837; c) M. Tamm, B. Dreßel, T. Lügger, R. Fröhlich, S. Grimme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1088; d) M. Tamm, B. Dreßel, T. Lügger, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 322.
- [14] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 665.
- [15] a) R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5263; b) G. Engebretson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 481.

- [16] a) J. Müller, B. Mertschenk, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, C41; b) J. Müller, B. Mertschenk, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3346. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Existenz dieser Verbindung im Rahmen der Arbeiten lediglich anhand IR-spektroskopischer und elementaranalytischer Daten begründet wurde.
- [17] T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *32*, 923.
- [18] Für die Namensgebung „Trovacen“ siehe beispielsweise: Ch. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7452.
- [19] Cht-Cp-Komplexe und Cht-Cp\*-Komplexe mit Metallzentren der Gruppe 4 siehe: a) C. J. Groenenboom, H. J. De Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 259; b) H. T. Verkouw, H. O. Van Oven, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 235; c) L. B. Kool, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 289; d) H. O. Van Oven, C. J. Groenenboom, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 379; e) J. Blenkins, P. Bruin, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 61; f) R. D. Rogers, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 169.
- Cht-Cp-Komplexe und Cht-Cp\*-Komplexe mit Metallzentren der Gruppe 5 siehe: a) R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5263; b) G. Engebretson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4812; c) J. C. Green, M. L. H. Green, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, P. Scott, S. J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3353; d) M. Herberhold, S. Koppl, W. Milius, *Zeitschrift für. Naturf. B: Chemical Sciences* **1999**, *54*, 899.
- Cht-Cp-Komplexe und Cht-Cp\*-Komplexe mit Metallzentren der Gruppe 6 siehe: a) E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2905; b) H. O. Van Oven, C. J. Groenenboom, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 379; c) H. W. Wehner, E. O. Fischer, J. Müller, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2258; d) E. O. Fischer, H. W. Wehner, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, P29; e) M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *16*, 1116; f) K. Angermund, P. Betz, A. Döhring, P. W. Jolly, C. Krueger, K. U. Schenfelder, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2663.
- [20] C. J. Groenenboom, G. Sawatzky, H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C4.
- [21] a) D. W. Clack, K. D. Warren, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 313; b) J. D. Zeinstra, W. C. Nieuwpoort, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 103.

- [22] a) J. C. Green, N. Kaltsoyannis, K. H. Sze, M. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1994; b) N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3729.
- [23] G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189.
- [24] J. C. Green, M. L. H. Green, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, P. Scott, S. J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3353.
- [25] a) C. E. Davies, I. M. Gardiner, J. C. Green, M. L. H. Green, N. J. Hazel, P. D. Grebenik, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 669; b) S. Evans, J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 304.
- [26] A. Andreson, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- [27] a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325; b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; c) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255; d) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413; e) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205; f) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223; g) R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85; h) P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1; i) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 143; j) O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *519*, C37; k) J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263; l) P. V. Ivchenko, I. E. Nifant'ev, *Zh. Org. Khim.* **1998**, *34*, 9; m) J. A. Ewen, *Sci. Am.* **1997**, *276*, 86.
- [28] siehe folgende Beispiele für den *ansa*-Effekt: a) S. Prashar, A. Antinolo, A. Otero, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133; b) P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 67; c) C. E. Zachmanoglou, A. Docrat, B. M. Bridgewater, G. Parkin, C. G. Brandow, J. E. Bercaw, C. N. Jardine, M. Lyall, J. C. Green, J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525; d) H. Lee, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4490; e) J. H. Shin, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1999**, 887; f) S. L. J. Conway, T. Dijkstra, L. H. Doerrer, J. C. Green, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2689.
- [29] a) A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1262; b) E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1.

- [30] a) T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231; b) V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1994**, *13*, 1548; c) R. M. Shaltout, J. Y. Corey, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4309.
- [31] T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2497.
- [32] a) H. Köpf, N. Klouras, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 321; b) H. Köpf, W. Kahl, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C37; c) P. Köpf-Maier, W. Kahl, N. Klouras, G. Hermann, H. Köpf, *Eur. J. Med. Chem.* **1981**, *16*, 275.
- [33] J. A. Smith, J. Von Seyerl, G. Hunter, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175.
- [34] C. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539.
- [35] P. Jutzi, R. Dickbreder, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1750.
- [36] H. Wiesenfeldt, A. Reinmuth, E. Baesties, K. Evertz, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 359.
- [37] N. Klouras, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 650.
- [38] W. A. Herrmann, W. Baratta, E. Herdtweck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1951.
- [39] A. Antinolo, M. Martinez-Ripoll, Y. Mugnier, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, *Organometallics* **1996**, *15*, 3241.
- [40] a) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27; b) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345; c) R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976.
- [41] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889.
- [42] U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321.
- [43] [1]Ferrocenophane mit Elementen der Gruppe 4 in der Brücke siehe z. B.: R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817; [1]Ferrocenophane mit Elementen der Gruppe 13 in der Brücke siehe z. B.: A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765; [1]Ferrocenophane mit Elementen der Gruppe 14 in der Brücke siehe z. B.: Literaturzitat [40a] und [40b]; [1]Ferrocenophane mit Elementen der Gruppe 15 in der Brücke siehe z. B.: a) D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 1275; b) D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *J. Organomet.*



- Chem.* **1980**, 185, C1; [1] Ferrocenophane mit Elementen der Gruppe 16 in der Brücke siehe z. B.: Literaturzitat [40c].
- [44] a) M. D. Rausch, M. Ogasa, R. D. Rogers, A. N. Rollins, *Organometallics* **1991**, 10, 2084; b) R. Fierro, M. D. Rausch, R. D. Rogers, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 87.
- [45] R. E. Glynn, L. A. LaRoche, D. P. Healey, L. B. Kool, *Book of Abstracts*, **199th** Meeting of the American Chemical Society, Boston, MA, Spring **1990**; American Chemical Society: Washington, DC, **1990**; INOR 214.
- [46] a) D. W. Bruce, D. O'Hare, Eds., *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons: Chichester, U.K., **1992**; b) S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637; c) J. S. Miller, Ed., *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum: New York, **1982**; Vol. 1-3; d) N. J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21; e) L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 348; f) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, 23, 1; g) N. Connelly, G., W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 87.
- [47] a) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 131; b) P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515.
- [48] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246.
- [49] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12121.
- [50] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.
- [51] J. J. Bishop, A. Davidson, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 241.
- [52] Togni, A., Hayashi, T., Eds. *Ferrocenes; Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; VCH: Weinheim, **1995**.
- [53] a) S. Borman, *Chem. Eng. News* **1996**, 74, 27; b) H. U. Blaser, F. Spindler, *Chimia* **1997**, 51, 297; c) R. Imwinkelried, *Chimia* **1997**, 51, 300.
- [54] a) M. D. Rausch, B. H. Edwards, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3882; b) W. Tikkanen, Y. Fujita, J. L. Petersen, *Organometallics* **1986**, 5, 888; c) G. K. Anderson, M. Lin, *Organometallics* **1988**, 7, 2285; d) W. A. Schenk, C. Labude, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1489; e) D. Moros, W. Tikkanen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 15; f) J. Szymoniak, M. M. Kubicki, J. Besancüon, C. Moise, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 180, 153; g) W. A. Schenk, C. Neuland-Labude, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 573; h) D. Baudry, A. Dormond, M. Visseaux, C. Monnot, H. Chardot, Y. Lin, V. Bakhmutov, *New J. Chem.* **1995**, 19, 921; i) E. Delgado, J. Fornies, E. Hernandez, E.

- Lalinde, N. Mansilla, M. T. Moreno, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 261. j) V. I. Bakmutov, M. Visseaux, D. Baudry, A. Dormond, P. Richard, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7316; k) E. Delgado, E. Hernández, N. Mansilla, M. T. Moreno, M. Sabat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 533; l) C. P. Casey, F. Nief, *Organometallics* **1985**, 4, 1281; m) R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 167.
- [55] a) B. E. Bosch, I. Brümmer, K. Kunz, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *Organometallics* **2000**, 19, 1255; b) C. Cornelißen, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, 24, 214; c) C. Cornelißen, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 4059.
- [56] a) C. J. Groenenboom, H. J. De Liefde Meijer, F. Jellenik, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 235; b) B. Demerseman, P. H. Dixneuf, J. Douglade, R. Mercier, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3942; c) B. Demerseman, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, C20.
- [57] a) M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 279; b) M. D. Rausch, M. Ogasa, M. A. Ayers, *Organometallics* **1991**, 10, 2481; c) L. B. Kool, M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1785.
- [58] In Analogie zum 1,1'-Bis(**d**iphenyl**p**hosphino)ferrocen, das im Allgemeinen als „dppf“ abgekürzt wird, soll hier die Abkürzung „dppti“ für 1,1'-Bis(**d**iphenyl**p**hosphino)tröticen eingeführt werden.
- [59] a) R. Choukroun, D. Gervais, J. Jaud, P. Kalck, F. Senocq, *Organometallics* **1986**, 15, 67; b) R. Choukroun, D. Gervais, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 266, C37.
- [60] H. O. van Oven, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 158.
- [61] a) B. Demerseman, P. H. Dixneuf, J. Douglade, R. Mercier, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3942; b) B. Demerseman, *Organomet. Synth.* **1986**, 3, 27.
- [62] C. J. Groenenboom, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 229.
- [63] J. D. Zeinstra, J. L. De Boer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, 207.
- [64] K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, S. Y. Ketkov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, 50, 130.
- [65] G. Engebretson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 481.
- [66] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, S. 458, B. G. Teubner Verlag / GWW Fachverlage GmbH, Wiesbaden **2003**.
- [67] M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, 1.

- [68] a) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345; b) R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976.
- [69] W. Finckh, B.-Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823.
- [70] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959.
- [71] K. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496.
- [72] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1500.
- [73] a) A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266; b) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647.
- [74] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [75] a) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1805; b) F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117.
- [76] a) F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, J. A. Massey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231; b) T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [77] DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian03* unter Verwendung des Becke3LYP Dichtefunktionals und dem 6-311G(d,p) Basissatz durchgeführt. Für Titan wurde der Basissatz mit einer zusätzliche f-Polarisationfunktion versehen. Jegliche Optimierungen wurden unter Annahme von  $C_s$ -Symmetrie durchgeführt und die erhaltenen Geometrien wurden als Minimum auf der Energiehyperfläche mit Hilfe der Frequenzanalyse bestätigt.
- [78] a) N. Kaltsoyannis, *Dalton Trans.* **1995**, 3727; b) J. C. Green, N. Kaltsoyannis, K. H. Sze, M. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1994.
- [79] AIM-Ladungen wurden durch die Integration der theoretischen Elektronendichte über das entsprechende Atombassin unter Verwendung der Programms "PROAIMV" des "AIMPAC"-Softwarepaketes berechnet. Siehe dazu: R. F. W. Bader, *International series of monographs on chemistry, Vol. 22: Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**).

- [80] C. J. Groenenboom, G. Sawatzky, H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 76, C4.
- [81] a) J. C. Green, N. Kaltsoyannis, K. H. Sze, M. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1994; b) N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3729.
- [82] J. D. Zeinstra, W. C. Nieupoort, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 30, 103.
- [83] D. Gourier, E. Samuel, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3018.
- [84] J. E. Anderson, E. T. Maher, L. B. Kool, *Organometallics* **1991**, 10, 1248.
- [85] K. L. T. Wong, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5143.
- [86] H. Schwemlein, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 285.
- [87] G. J. Matare, D. M. J. Foo, K. M. Kane, R. Zehnder, M. Wagener P. J. Shapiro, T. Concolino A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 1534.
- [88] F. Schaper, M. Rentzsch, M.-H. Prosenc, U. Rief, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 67.
- [89] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **1974**, 6, 45.
- [90] Kristallographische Daten von **31-CN-*o*-Xy**: C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NZr,  $M_r = 378.61$ , 0.13 x 0.20 x 0.38 mm, monoklin, P21 (Nr. 4),  $A = 10.9010(5) \text{ \AA}$ ,  $B = 6.1809(3) \text{ \AA}$ ,  $C = 11.6271(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 845.11(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ , ber. Dichte 1.488 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.649 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R1 (I_0 > 2\sigma(I_0)) = 0.0386$ ,  $wR2 = 0.0805$  (alle Daten),  $GOF = 1.06$ .
- [91] siehe Literaturzitat [90]; Wir beobachten im IR-Spektrum von 2,6-Dimethylphenylisocyanid in KBr eine intensive Bande bei 2123 cm<sup>-1</sup>. Das *tert*-Butylisocyanid zeigt in THF-Lösung eine intensive CN-Valenzschwingungsbande bei 2132 cm<sup>-1</sup>.
- [92] D. M. J. Foo, P. J. Shapiro, *Organometallics* **1995**, 14, 4957.
- [93] T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 105.
- [94] T. Carofiglio, P. G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, 12, 2726.
- [95] T. Carofiglio, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4417.
- [96] L. B. Kool, M. D. Rausch, M. Herberhold, H. G. Alt, U. Thewalt, B. Honold, *Organometallics* **1986**, 5, 2465.
- [97] M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *Organometallics* **1987**, 6, 2556.
- [98] P. Selg, *Dissertation*, Universität Konstanz, **1996**.
- [99] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2703.

- [100] F. Calderazzo, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3695.
- [101] K. L. Tang Wong, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5143.
- [102] P. Selg, H.-H. Brintzinger, M. Schultz, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 3100.
- [103] K. Wang, G. P. Rosini, S. P. Nolan, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5082.
- [104] S. P. Nolan, R. Lopez de la Vega, C. D. Hoff, *Organometallics* **1986**, *5*, 2529.
- [105] a) L. B. Kool, R. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37; b) S. Gutmann, P. Burger, M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 21; c) D. Gordon, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *11*, 77.
- [106] C. G. de Azevedo, M. A. A. F. de C. T. Carrondo, A. R. Dias, A. M. Martins, M. F. M. Piedade, C. C. Romao, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 125.
- [107] a) M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1865; b) C. E. Davies, I. M. Gardiner, J. C. Green, M. L. H. Green, N. J. Hazel, P. D. Grebenik, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 669.
- [108] N. Kuhn, Kratz, *Synthesis* **1993**, *6*, 561.
- [109] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *238*, 179.
- [110] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7.
- [111] M. Niehues, G. Erker, G. Kehr, P. Schwab, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2002**, *21*, 2905.
- [112] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. A. J. Arduengo, III., University of Tuscaloosa, Alabama.
- [113] Die Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\{\text{C}(\text{NMe})_2(\text{CMe})_2\}\{\text{CO}\}]$  kann auf der Homepage von Prof. Dr. A. J. Arduengo III., University of Tuscaloosa, Alabama unter <http://home.att.net/~ajarduengo/AJAHomePage.html> eingesehen werden.
- [114] a) V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 77; b) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197.
- [115] a) I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664; b) M. J. MacLachlan, *Science* **2000**, *287*, 1460.
- [116] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.

- [117] a) N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Takana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [118] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [119] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355.
- [120] N. P. Reddy, N. Choi, S. Shimada, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1996**, 649.
- [121] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195.
- [122] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799.
- [123] a) M. Tamm, A. Grzegorzewski, I Brüdgam, H. Hartl, *Chem. Commun.* **1997**, 2227; b) M. Tamm, A. Grzegorzewski, I Brüdgam, H. Hartl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3523.
- [124] J. Klosin, W. M. Jones, K. A. Abboud, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1101.
- [125] Die zweifach durchgeführte röntgenographische Charakterisierung von *trans*-[(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]BF<sub>4</sub> lieferte zwei verschiedene Werte für die Pt-C-Bindung.
- [126] a) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1998**, *95*, 1191; b) C. A. Reed, *Acc. Chem. Rev.* **1998**, *31*, 325.
- [127] A) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001.
- [128] G. A. Olah, X.-Y. Li, Q. Wang, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8962.
- [129] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, J. Zheng, O. Knöll, A. J. Lough, I. Manners, *New. J. Chem.* **1998**, 1409.
- [130] S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1989.
- [131] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [132] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383.
- [133] J. C. Green, M. L. H. Green, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, P. Scott, S. J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3353.
- [134] Ch. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7452.
- [135] Ch. Elschenbroich, F. Lu, K. Harms, *Organometallics* **2002**, *21*, 5152.

- [136] Ch. Elschenbroich, M. Wolf, J. Pebler, K. Harms, *Organometallics* **2004**, *23*, 454.
- [137] Ch. Elschenbroich, M. Wolf, O. Burghaus, K. Harms, J. Pebler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2173.
- [138] Ch. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, J. Pebler, *Organometallics* **1999**, *18*, 3273.
- [139] Ch. Elschenbroich, M. Wolf, O. Schiemann, K. Harms, O. Burghaus, J. Pebler, *Organometallics* **2002**, *21*, 5810.
- [140] M. F. Rettig, C. D. Stout, A. Klug, P. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5100.
- [141] Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach, W.-D. Fessner, *Organometallics* **1986**, *5*, 2091.
- [142] Ch. Elschenbroich, E. Bilger, B. Metz, *Organometallics* **1991**, *10*, 2823.
- [143] Ch. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889.
- [144] Ch. Elschenbroich, E. Schmidt, B. Metz, K. Harms, *Organometallics* **1995**, *14*, 4043.
- [145] Ch. Elschenbroich, B. Metz, B. Neumüller, E. Reijerse, *Organometallics* **1994**, *13*, 5072.
- [146] Ch. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 677.
- [147] K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496.
- [148] J. Müller, P. Göser, P. Laubereau, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, P7.
- [149] a) M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1865; b) G. M. Diamond, M. L. H. Green, P. Mountford, N. M. Walker, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 417.
- [150] a) H. O. Van Oven, C. J. Groenenboom, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 379; b) J. Blenkins, P. Bruin, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 61.
- [151] C. J. Groenenboom, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 229.
- [152] R. D. Rogers, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 169.
- [153] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 45.
- [154] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C38.
- [155] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6450. In dieser Publikation werden die CN-Valenzschwingungen für den Zr(II)-Komplex

- [Cp\*<sub>2</sub>Zr(CN-*o*-Xy)<sub>2</sub>] bei 1795 and 1938 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Vermutlich handelt es sich jedoch hier um einen Schreibfehler und die richtigen Wellenzahlen sind 1995 und 1938 cm<sup>-1</sup>.
- [156] L. B. Kool, M. D. Rausch, M. Herberhold, H. G. Alt, U. Thewalt, B. Honold, *Organometallics* **1986**, 5, 2465.
- [157] T. Brackemeyer, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, 16, 531.
- [158] P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3085.
- [159] a) D. M. Foo, P. J. Shapiro, *Organometallics* **1995**, 14, 4957; b) G. J. Matare, D. M. Foo, K. M. Kane, R. Zehnder, M. Wagener, P. J. Shapiro, T. Concolino, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 1534.
- [160] F. Schaper, O. Wrobel, R. Schwörer, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **2004**, 23, 3552.
- [161] A. M. Martins, M. J. Calhorda, C. C. Romão, C. Völkl, P. Kiprof, A. C. Filippou, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 367.
- [162] A. C. Filippou, A. R. Dias, A. M. Martins, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 129.
- [163] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, G. A. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [164] H. Günther, NMR Spektroskopie, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, Deutschland, **1973**, S. 248.
- [165] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.



- Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [166] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200; c) C. Lee, W. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [167] Die Reaktionsenthalpie für die Bildung des Isocyanidkomplexes **46**-CNtBu wurde durch Subtraktion der berechneten Energien der elektronischen Struktur von **46** im Grundzustand vom entsprechenden Isocyanidkomplex berechnet.
- [168] a) G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189; b) N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3727.
- [169] B. E. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 5449.
- [170] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, D. L. Berg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 137.
- [171] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [172] M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192.
- [173] Die Daten wurden über die Cambridge Crystallographic Database bezogen.
- [174] M. L. H. Green, P. Mountford, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 908.
- [175] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37.
- [176] a) G. G. Lavoie, R. G. Bergman, *Angew. Chem.* **1997**, *22*, 2555; b) S. J. Skoog, C. Mateo, G. G. Lavoie, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **2000**, *19*, 1406.
- [177] a) D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wie, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao and D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937; b) N. L. S. Yue and D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 2303; c) D. W. Stephan, J. C. Stewart, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak and D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046; d) D. W. Stephan, J. C. Stewart,

- F. Guérin, R. E. v. H. Spence, W. Xu and D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116.
- [178] S. J. Brown, X. Gao, M. G. Kowalchuk, R. E. H. Spence, D. W. Stephan, J. Swabney, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1618.
- [179] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18.
- [180] N. W. Alcock, G. E. Toogood, M. G. H. Wallbridge, *Acta Cryst. C* **1984**, *40*, 598.
- [181] a) M. L. H. Green, N. J. Hazel, P. D. Grebenik, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 356; b) C. E. Davies, I. M. Gardiner, J. C. Green, M. L. H. Green, N. J. Hazel, P. D. Grebenik, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 669.
- [182] a) M. Tamm, S. Randoll, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2004**, 876; b) M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 459; c) M. Tamm, S. Beer, E. Herdtweck, *Z. Naturf.* **59b**, 1497.
- [183] T. E. Ready, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 11.
- [184] T. J. Colacot, H. Quian, R. Cea-Olivares, S. Hernandez-Ortega, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 691.
- [185] Übersichtsartikel über Hydroformylierungsreaktionen siehe: a) C. A. Tolman, J. W. Faller in *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*; L. H. Pignolet, Ed.; Plenum Press: New York, **1983**, S. 81; b) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, 17; c) C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds.; VCH: Weinheim, Deutschland, **1996**; Vol. 1, S. 27.
- [186] Übersichtsartikel über die asymmetrische Hydroformylierung siehe: a) F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485; b) S. Gladiali, J. C. Bayon, C. Claver, *C. Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1453 und dort zitierte Literatur.
- [187] a) N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7033; b) K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4413.
- [188] J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 19.
- [189] U. Nettekoven, C. C. J. Kamer, M. Widhalm, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4596.

- [190] C. Bianchini, W. Oberhauser, A. Orlandini, C. Giannelli, P. Frediani, *Organometallics* **2005**, *24*, 3692.
- [191] a) B. E. Bosch, I. Brümmer, K. Kunz, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *Organometallics* **2000**, *19*, 1255; b) C. Cornelissen, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 214; c) C. Cornelißen, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 4059.
- [192] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2753.
- [193] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Catal.* **1981**, *13*, 323.
- [194] Im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten wurde bei der Hydroformylierung von Styrol mit dem dppf-Liganden von VAN LEEUWEN ET AL. (siehe Literaturzitat [189]) nach einem Umsatz von 30% ein *n/iso*-Verhältnis von 0.417 beobachtet. Die Turnover Frequency (TOF) wurde hierbei zu 11 Mol gebildeten Aldehyds pro Mol Rhodium pro Stunde bestimmt.
- [195] M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 850; b) J. C. Green, M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 173.
- [196] L. F. Tietze, T. Eicher, Reaktionen und Synthesen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, **1991**.
- [197] S. Gaemers, H. Luyten, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Mag. Res. Chem.* **1999**, *37*, 25.
- [198] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877.
- [199] C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4701.
- [200] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156.
- [201] R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5263.
- [202] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. Liu, E. J. Ryan, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2745.
- [203] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119.
- [204] M. Tamm, A. Kunst, F. E. Hahn, T. Pape, R. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2408.